

METHOD FOR DEPOSITING COATING FILM AND OBJECT TO BE COATED

Patent number: JP2002167696
Publication date: 2002-06-11
Inventor: SAKAMOTO HIROYUKI; TSUBONIWA SHOSUKE;
 FUJII MOTOKI; MORICHICA KAZUO; KAWAKAMI
 ICHIRO
Applicant: NIPPON PAINT CO LTD
Classification:
 - international: C09D5/44; C09D5/44; (IPC1-7): C25D13/00; B05D3/10;
 B05D7/14; B05D7/24; C09D5/44; C09D7/12;
 C09D163/00; C09D201/02; C25D13/06
 - european: C09D5/44; C09D5/44D4B4B; C09D5/44K
Application number: JP20000358900 20001127
Priority number(s): JP20000358900 20001127

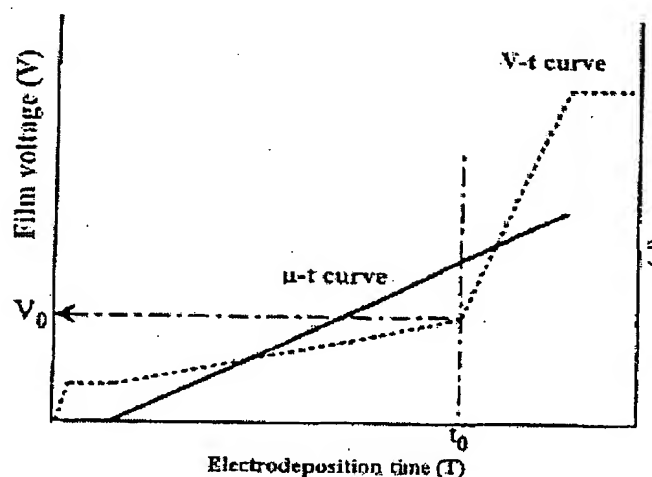
Also published as:

US6790329 (B2)
 US2002098363 (A)
 CA2363968 (A1)

Report a data error he

Abstract of JP2002167696

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for depositing a coating film, where the outer plate part of the object to be coated such as an automobile has excellent weather resistance, light deterioration resistance, smoothness or the like, the inner plate part (the part with a bag structure) has excellent rust preventability, the boundary part also has good rust preventability and finishing properties, and resource economization and the reduction of coating cost can be expected. **SOLUTION:** The object to be coated is coated with an electrodeposition coating material [1] and is next coated with an electrodeposition coating material [2]. After that, baking is performed thereto. In this method for depositing a coating film, the above electrodeposition coating material [1] contains a resin containing a sulfonium group. In a four face box method, electrodeposition coating is performed under 100 V at 40 deg.C so as to control the rising time to 5 sec, and the holding time to 120 sec in a coating material having a resin solid content of 20 wt.%. In the case a film thickness of 20 to 30 μm is applied to the A face, the film thickness of the B face is $\leq 1/10$ of the film thickness of the A face. The electrodeposition coating material [2] has the point of time in which the electric resistance value per unit volume of the deposited film increases in the process of the electrodeposition under constant-current conditions.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-167696

(P2002-167696A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 5 D 13/00	3 0 8	C 2 5 D 13/00	3 0 8 A 4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/10		B 0 5 D 3/10	N 4 J 0 3 8
7/14		7/14	L
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 P
			3 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-358900 (P2000-358900)	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成12年11月27日 (2000. 11. 27)	(72) 発明者	坂本 裕之 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	坪庭 章介 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗膜形成方法及び被塗物

(57) 【要約】

【課題】 自動車等の被塗物外板部は優れた耐候性、耐光劣化性、平滑性等を有し、被塗物内板部（袋構造部分）は優れた防錆性を有し、その境界面についても防錆性及び仕上がり性が良好であって、省資源化及び塗装コストの低減が期待できる塗膜形成方法を提供する。

【解決手段】 被塗物に、電着塗料〔1〕を塗装し、次に電着塗料〔2〕を塗装した後、焼き付けを行うこととなる塗膜形成方法であって、上記電着塗料〔1〕は、スルホニウム基を含有する樹脂を含むものであり、4面ボックス法において、樹脂固形分20重量%の塗料中、100V、40℃にて、立ち上げ5秒／維持120秒間電着塗装し、A面に膜厚20～30μmを付与した場合、B面の膜厚は上記A面の膜厚の1／10以下であるものであって、上記電着塗料〔2〕は、定電流条件下での電着の過程において、析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値が増加する時点を有するものである塗膜形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 被塗物に、電着塗料〔1〕を塗装し、次に電着塗料〔2〕を塗装した後、焼き付けを行うこととなる塗膜形成方法であって、前記電着塗料〔1〕は、スルホニウム基を含有する樹脂を含むものであり、4面ボックス法において、樹脂固形分20重量%の塗料中、100V、40℃にて、立ち上げ5秒／維持120秒間電着塗装し、A面に膜厚20～35μmを付与した場合、B面の膜厚は前記A面の膜厚の1／10以下であるものであって、前記電着塗料〔2〕は、定電流条件下での電着の過程において、析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値が増加する時点を有するものであることを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項2】 電着塗料〔1〕中のスルホニウム基を含有する樹脂は、プロバルギル基、カルボキシ基、エポキシ基、ブロック化されたイソシアナート基及び水酸基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基、並びに／又は、不飽和二重結合を有する樹脂（A）である請求項1記載の塗膜形成方法。

【請求項3】 樹脂（A）は、スルホニウム基、不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい炭素数8～24の脂肪族炭化水素基、及び、プロバルギル基を有する樹脂（A1）である請求項2記載の塗膜形成方法。

【請求項4】 樹脂（A1）は、エポキシ樹脂を骨格とするものである請求項3記載の塗膜形成方法。

【請求項5】 電着塗料〔1〕は、更に、数平均分子量1000～30000の樹脂（C1）を含有するものであり、前記樹脂（C1）は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも1つである請求項2、3又は4記載の塗膜形成方法。

【請求項6】 電着塗料〔2〕は、スルホニウム基、不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい炭素数8～24の脂肪族炭化水素基、及び、プロバルギル基を有する樹脂（A3）を含有するものである請求項1、2、3、4又は5記載の塗膜形成方法。

【請求項7】 樹脂（A3）は、エポキシ樹脂を骨格とするものである請求項6記載の塗膜形成方法。

【請求項8】 電着塗料〔2〕は、更に、数平均分子量1000～30000の樹脂（C2）を含有するものであって、前記樹脂（C2）は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも1つである請求項6又は7記載の塗膜形成方法。

【請求項9】 電着塗料〔1〕及び電着塗料〔2〕は、更に、触媒として、金属の酢酸塩及び／又はアセチルアセトナート錯体を含有するものであり、前記金属は、銅、セリウム、アルミニウム、スズ、マンガ、

コバルト及びニッケルからなる群より選択される少なくとも1つである請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の塗膜形成方法。

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の塗膜形成方法によって形成されてなる塗膜を有する被塗物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車等の複雑な形状を有する被塗物に好適に使用することができる塗膜形成方法に関し、更に詳しくは、電着塗料〔1〕を塗装し、次に電着塗料〔2〕を塗装した後、焼き付けを行うこととなる塗膜形成方法であって、中塗り塗料を塗装せずに上塗り塗料を塗装することができる塗膜形成方法、及び、それにより得られる塗膜を有する被塗物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の塗装工程は、一般的には、カチオン電着塗料による下塗り塗装が行われ、焼き付け硬化が行われた後、中塗り塗料が塗装され、中塗り塗膜が焼き付け硬化され、更に、上塗り塗料としてベース塗料及びクリヤー塗料が塗装され、これらの両塗膜を同時に硬化させる、いわゆる3コート3ベーク法により行われている。

【0003】このうち、下塗り塗装として使用されるカチオン電着塗装は、防食等を主目的として行われるものであり、複雑な構造を有する自動車等の被塗物であっても、すべての部分、特に袋状構造である内板部位にまで、充分な防食性を確保する必要がある。しかし、袋状構造である内板部位まで充分な膜厚を形成するために印加電圧を大きくすると、外板部の塗膜が大きくなりすぎて、塗料使用量が必要以上に増大したり、かえって仕上がり外観が低下するという問題が生じていた。この問題を回避するために、充分なつきまわり性の確保が求められる。本明細書においては、被塗物の未被着部位に皮膜が順次形成されることをつきまわり性という。

【0004】つきまわり性に優れたカチオン電着塗料としては、例えば、W098/03701号公報には、分子内にエチニル基やニトリル基等の三重結合を含有する基体樹脂からなるものが開示されている。また、特開2000-38527号公報には、つきまわり性及び塗膜の耐衝撃性に優れたカチオン電着塗料として、エポキシ樹脂を骨格とし、スルホニウム基、不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい炭素数8～24の脂肪族炭化水素基及びプロバルギル基を有するものが開示されている。

【0005】一方、中塗り塗料は、通常、溶液型の塗料であり、スプレー塗装されるが、良好な塗膜外観が要求されるため、中塗り塗料の粘度の調整が厳密に行われ、更に、空調・温度調節等が高度に管理された中塗り塗装ブースにおいてスプレー塗装されなければならない、管理

に多大な費用と労力がかけられていた。

【0006】これら下塗り塗膜及び中塗り塗膜については、中塗り塗膜には更に優れた耐候性、耐光劣化性、平滑性等が要求され、一方、下塗り塗膜には袋構造部位まで高い防食性、防錆性が要求されるとともに、環境保護の観点から、省資源化や塗装コストの低減が望まれている。

【0007】特開平9-125286号公報には、被塗物に熱硬化性エポキシポリエステル樹脂粉体塗料を塗装し、焼き付けを行い未硬化塗膜を形成した後、粉体未塗着塗装部分に熱硬化性ポリエステル変性エポキシ樹脂カチオン電着塗料を塗装し、その後、粉体塗膜及び電着塗膜とを同時に硬化させる塗装方法が開示されている。この方法は、熱硬化性エポキシポリエステル樹脂粉体塗料を通常の中塗り塗料の代わりに使用し、その後、被塗物の袋構造部分等の粉体未塗着塗装部分に熱硬化性ポリエステル変性エポキシ樹脂カチオン電着塗料が塗装されるものであるが、中塗り塗装ブースは依然として必要であり、塗装コストの低減の面から満足できるものではなかった。更に、被塗物の外板部位と袋構造部位との境界付近においては、熱硬化性エポキシポリエステル樹脂粉体塗料が飛散した状態で塗装され、膜自体が連続層とはなっていないため、その後に熱硬化性ポリエステル変性エポキシ樹脂カチオン電着塗料を塗装しても、境界付近の防錆性及び仕上がり性が悪いという問題点があった。

【0008】特開平8-120494号公報には、水酸基含有カチオン電着性ビニル系共重合体を主成分とするカチオン電着塗料を塗装して加熱硬化した後、カチオン電着性エポキシ樹脂を主成分とするカチオン電着塗料を塗装して加熱硬化し、水性ベースコート及びトップコートを塗装する塗装方法が開示されている。特開平10-8291号公報には、耐チップング性に優れた塗膜を形成できるカチオン電着塗料を塗装した後、目的膜厚に達しない部分を40～80℃、目的膜厚を有する部分は目的膜厚に達しない部分より20～70℃高い温度でプレヒートを行い、次いで、エポキシ樹脂を主成分とするカチオン電着塗料を塗装して、目的膜厚に達しない部分に塗膜を形成させることからなる塗装方法が開示されている。

【0009】これらは、2種類のカチオン電着塗料を塗装することによって通常の中塗り塗料の塗装工程を省略し、また、1段階目のカチオン電着塗料を塗装した後、加熱硬化又はプレヒートを行うことによって、2段階目のカチオン電着塗膜を外板部には析出させずに、袋構造部分へのつきまわり性を向上させるものである。しかし、1段階目のカチオン電着塗料を塗装した後に行われる加熱硬化又はプレヒートは、温度の管理が煩雑であり、省資源化や塗装コストの低減の面から満足できるものではなかった。更に、被塗物の外板部位と袋構造部位との境界付近においては、1段階目のカチオン電着塗料

の塗装後、非常に薄い塗膜となっていたり、膜自体が連続層とはなっていないため、その後に2段階目のカチオン電着塗料を塗装しても、境界付近の防錆性は劣るという問題点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の現状に鑑みて、自動車等の被塗物外板部は優れた耐候性、耐光劣化性、平滑性等を有し、被塗物内板部（袋構造部分）は優れた防錆性を有し、その境界面についても防錆性及び仕上がり性が良好であって、省資源化及び塗装コストの低減が期待できる塗膜形成方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、(1)従来使用されている中塗り塗料に要求される性能、即ち、耐候性、耐光劣化性、平滑性、耐チップング性、防錆性（乾湿試験）、素材密着性等を付与することができる塗料を1段階目のカチオン電着塗料として使用することによって、通常行われる中塗り塗装及びその焼き付け工程を省略することができ、その空調、温度調節等の管理に要する工程費用の削減、外板部の薄膜化により、省資源化及び塗装コストの低減を達成することができること、(2)デジタル電着性を有する電着塗料を1段階目のカチオン電着塗料として使用することによって、被塗物外板部と内板部（袋構造部分）との境界面においても防錆性及び仕上がり性が良好となること、(3)スルホニウム基を含有する樹脂を1段階目のカチオン電着塗料中に使用することによって、1段階目のカチオン電着塗装と2段階目のカチオン電着塗装との間の加熱硬化工程及びプレヒート工程を省略することができ、並びに、(4)つきまわり性の高い電着塗料を2段階目のカチオン電着塗料として使用することによって、被塗物内板部（袋構造部分）においても高い防食性、防錆性を確保することができ、更に、被塗物内板部（袋構造部分）にのみ2段階目のカチオン電着塗料を塗装することとなるので、つきまわり性を更に向上することができること、を見だし、本発明を完成した。

【0012】即ち、本発明は、被塗物に、電着塗料

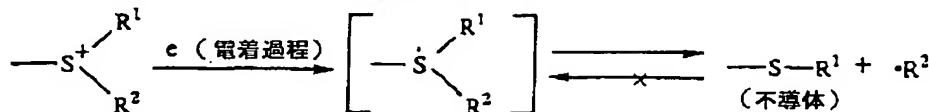
〔1〕を塗装し、次に電着塗料〔2〕を塗装した後、焼き付けを行うことからなる塗膜形成方法であって、上記電着塗料〔1〕は、スルホニウム基を含有する樹脂を含むものであり、4面ボックス法において、樹脂固形分20重量%の塗料中、100V、40℃にて、立ち上げ5秒／維持120秒間電着塗装し、A面に膜厚20～30μmを付与した場合、B面の膜厚は上記A面の膜厚の1／10以下であるものであって、上記電着塗料〔2〕は、定電流条件下での電着の過程において、析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値が増加する時点をもつものであることを特徴とする塗膜形成方法である。本発明は、また、上記の塗膜形成方法によって形成されてなる

塗膜を有する被塗物でもある。以下、本発明を詳述する。

【0013】本発明の塗膜形成方法は、被塗物に、電着塗料〔1〕を塗装し、次に電着塗料〔2〕を塗装した後、焼き付けを行うことからなる。

電着塗料〔1〕

上記電着塗料〔1〕は、スルホニウム基を含有する樹脂*



【0015】従って、電着の過程において、既に形成された皮膜は絶縁性を有するものとなるので、電着塗料〔1〕を塗装した後、焼き付け硬化やブレイク等を行う必要なしに、電着塗料〔2〕を塗装することができる。

【0016】更に、スルホニウム基は、上記のように不可逆的に不導体化するため、電着時間を延長した場合でも、自動車等の外板部位について過度の膜厚の増大に至ることなく、袋構造（内板）部分等の未被着部位にまで充分な皮膜を形成することができる。即ち、スルホニウム基を含有する樹脂を含まない従来の電着塗料では、袋構造（内板）部分等にまで充分な皮膜を形成することができるほど電着時間を延長した場合、自動車等の外板部位も膜厚が過度に増大するが、スルホニウム基を含有する樹脂を含む電着塗料では、電着時間を延長していくと、膜厚については過度に増大することなく、形成される皮膜の面積が増大する。

【0017】これは、電着塗装を行う時間を制御すれば、自動車等の外板部位についてのみ電着塗膜を形成することができることを意味するものであり、本発明において使用する電着塗料〔1〕は、この知見を利用するものである。従って、被塗物外板部と内板部（袋構造部分）との境界面において塗料が飛散して不連続部分を形成することがなく、この部分についても防錆性及び仕上がり性が良好となる。本明細書において、塗料が飛散したり非常に薄い膜厚となるような不連続部分を形成することなく、目的とする部分にのみ皮膜を形成することができることをデジタル電着性という。

【0018】本発明において、電着塗料〔1〕が必要とするデジタル電着性は、4面ボックス法において、樹脂固形分20重量%の塗料中、100V、40℃にて、立ち上げ5秒／維持120秒間電着塗装し、A面に膜厚20～30μmを付与した場合、B面の膜厚は上記A面の膜厚の1／10以下であるものである。上記A面の膜厚及びB面の膜厚とは、電着塗装を行った後、水洗し、180℃25分間焼き付け硬化を行った場合の平均膜厚を意味するものである。

【0019】上記4面ボックス法は、図1に示すような4枚の鋼板を用いて対極方向のみ穴をあけた箱状構造の

*を含むものである。上記スルホニウム基は、上記電着塗料〔1〕の水和官能基である。スルホニウム基は、電着塗装過程で一定以上の電圧又は電流が与えられると、以下に示すように電極上で電解還元反応をうけてイオン性基が消失し、不可逆的に不導体化することができる。

【0014】

【化1】

テスト板を作り、一定条件で塗装し、A面からG面の膜厚比率で、つきまわり性を評価するものである。本発明においては、樹脂固形分20重量%の塗料を用い、浴温を40℃に調節し、印加開始から5秒間で100Vまで昇圧し、その後120秒間100Vを維持する条件下で行う。

【0020】かかる条件下において、上記電着塗料〔1〕について、A面に膜厚20～30μmを付与した場合に、上記A面の膜厚に対するB面の膜厚が1／10を超えると、デジタル電着性が不充分であり、被塗物の外板部位と内板部位との境界付近において、第1段階目のカチオン電着塗料の塗装後の塗膜が薄く存在したり、点在することとなるので、その後その上に第2段階目のカチオン電着塗料〔2〕の塗装をして得られる塗膜と上記第1段階目の塗膜との間に不連続層が広く存在する結果、かかる不連続層から錆びや劣化が進行しやすい等防錆性に欠けたり、塗膜外観が低下する。B／Aの膜厚比率は、好ましくは1／12以下であり、より好ましくは1／15である。

【0021】本発明において、上記スルホニウム基の含有量は、上記電着塗料〔1〕樹脂固形分100gあたり5～400mmolである。5mmol／100g未満であると、充分な硬化性と所望のデジタル電着性が得られないため、防錆性及び塗膜外観が低下したり、また、水和性、浴安定性が悪くなる。400mmol／100gを超えると、被塗物表面への皮膜の析出が悪くなる。樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり5～250mmolであることが好ましく、10～150mmolが更に好ましい。

【0022】上記スルホニウム基を含有する樹脂の数平均分子量は、500～20000であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、カチオン電着塗装の塗装効率が悪くなり、20000を超えると被塗物表面で良好な皮膜を形成することができない。樹脂骨格に応じてより好ましい数平均分子量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、700

～5000であることがより好ましい。

【0023】上記スルホニウム基を含有する樹脂の水酸基価としては、2～120mg KOH/gであることが好ましい。この値が下限未満であると、充分な硬化性を発揮することができず、上限を超えると、カチオン電着塗料として使用した場合に、得られる塗膜の防食性等の塗膜物性に劣ったり、貯蔵安定性に劣る。より好ましくは2～110mg KOH/gであり、更に好ましくは2～95mg KOH/gである。

【0024】上記スルホニウム基を含有する樹脂は、ガラス転移温度が-80～150℃であることが好ましい。上記ガラス転移温度が、-80℃未満であるものは実際には調製が困難であり、150℃を超えると、得られる塗膜の柔軟性が低くなりすぎ、耐チップング性に欠ける。より好ましくは-70～100℃であり、更に好ましくは-50～80℃である。

【0025】ただし、電着塗料〔1〕が後述する数平均分子量1000～30000の樹脂(C1)を含有しないものである場合には、-80～80℃であることが好ましい。

【0026】本発明において、電着塗料〔1〕の有する上記デジタル電着性は、上記のスルホニウム基が寄与するところが大きい。例えば析出調整剤等の添加剤を添加したり、また、その添加量を調整したり、後述する電着塗装時の時間、電圧等の条件によって調整することが可能である。上記析出調整剤の添加量としては、電着塗料〔1〕の固形分に対して、0.1～10重量%を挙げることができる。

【0027】上記スルホニウム基を含有する樹脂は、基体樹脂が有している官能基を利用して、スルホニウム基を導入することにより得ることができ、例えば、基体樹脂の分子中に存在するか又は後から導入したエポキシ基に対してスルホニウム基を導入する方法、及び、基体樹脂の分子中に存在するか又は後から導入したイソシアナート基にスルホニウム基を導入する方法等を挙げることができる。

【0028】上記エポキシ基にスルホニウム基を導入する方法としては、例えば、スルフィド/酸混合物とエポキシ基を反応させてスルフィドの導入及びスルホニウム化を行う方法や、スルフィドを導入した後、更に、酸又はアルキルハライド等により、導入したスルフィドのスルホニウム化反応を行い、必要によりアニオン交換を行う方法等を挙げることができる。反応原料の入手容易性の観点からは、スルフィド/酸混合物を使用する方法が好ましい。上記イソシアナート基にスルホニウム基を導入する方法としては、例えば、モノヒドロキシスルフィド等を反応させることによりスルフィドを導入した後、中和させるか、又は、モノエポキシドを反応させることによって、スルホニウム基を導入する方法を挙げることができる。

【0029】上記スルフィドとしては特に限定されず、例えば、脂肪族スルフィド、脂肪族-芳香族混合スルフィド、アラルキルスルフィド、環状スルフィド等を挙げることができる。具体的には、例えば、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジヘキシルスルフィド、ジフェニルスルフィド、エチルフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド、ペンタメチレンスルフィド、チオジエタノール、チオジプロパノール、チオジブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-ブトキシ-1-プロパノール等を挙げることができる。

【0030】上記酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、ほう酸、酪酸、ジメチロールプロピオン酸、塩酸、硫酸、りん酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル-β-アラニン等を挙げることができる。

【0031】上記スルフィド/酸混合物における上記スルフィドと上記酸との混合比率は、通常、モル比率でスルフィド/酸=100/60～100/100程度が好ましい。

【0032】上記アルキルハライドとしては特に限定されず、例えば、フッ化メチル、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化イソプロピル等を挙げることができる。

【0033】上記スルホニウム基の導入の反応は、例えば、基体樹脂の分子中にエポキシ基を導入したものを、上述のスルホニウム基含量になるように設定された所定量の上記スルフィド及び上記酸との混合物とを、使用するスルフィドの5～10倍モルの水と混合し、通常、50～90℃で数時間攪拌して行うことができる。反応の終了点は、残存酸価が5以下となることを目安とすればよい。得られた樹脂組成物中のスルホニウム基導入の確認は、電位差滴定法により行うことができる。スルフィドの導入後にスルホニウム化反応を行う場合も、上記に準じて行うことができる。

【0034】樹脂(A)

上記電着塗料〔1〕中のスルホニウム基を含有する樹脂は、プロパルギル基、カルボキシル基、エポキシ基、ブロック化されたイソシアナート基及び水酸基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基、並びに/又は、不飽和二重結合を有する樹脂(A)であることが好ましい。上記樹脂(A)を含有する電着塗料〔1〕は、スルホニウム基に由来するデジタル電着性を発揮するとともに、プロパルギル基、カルボキシル基、エポキシ基、ブロック化されたイソシアナート基、水酸基及び/又は不飽和二重結合に由来する反応性及び硬化性を優れたものとし、得られる塗膜の強度等の塗膜物性を優れたものとすることができる。

【0035】上記樹脂(A)は、スルホニウム基、並びに、プロバルギル基、カルボキシル基、エポキシ基、ブロック化されたイソシアナート基及び水酸基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基並びに／又は不飽和二重結合を、一分子中に全て含有していてもよいが、必ずしもその必要はなく、例えば、一分子中にスルホニウム基及び上記少なくとも1つの官能基又は不飽和二重結合の何れか1つ若しくは2つを含有していてもよい。この後者の場合にあっては、樹脂組成物を構成する樹脂分子全体として、これらスルホニウム基及び上記少なくとも1つの官能基又は不飽和二重結合を含有する。すなわち、上記樹脂(A)は、一般には、スルホニウム基並びに上記少なくとも1つの官能基及び／又は不飽和二重結合のうちのいずれか1つ、2つ若しくは3つ以上を有する複数の樹脂分子からなるものであってよい。本明細書中、上記樹脂(A)は、上述の意味においてスルホニウム基並びに上記少なくとも1つの官能基及び／又は不飽和二重結合を含有する。

【0036】従って、上記樹脂(A)は、その一部が、プロバルギル基、カルボキシル基、エポキシ基、ブロック化されたイソシアナート基及び水酸基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基並びに／又は不飽和二重結合を、1分子中に少なくとも1つ有するものであってよいが、硬化性の観点から、1分子中に少なくとも2つ有する樹脂であることが好ましい。

【0037】上記樹脂(A)において、プロバルギル基、カルボキシル基、エポキシ基、ブロック化されたイソシアナート基及び水酸基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基並びに／又は不飽和二重結合の合計量は、上記樹脂(A)の樹脂固形分100gあたり80~450mmolであることが好ましい。80mmol/100g未満であると、十分な硬化性を発揮することができず、450mmol/100gを超えると、カチオン電着塗料として使用した場合に、得られる塗膜の防食性等の塗膜物性に劣ったり、貯蔵安定性に劣る。樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり100~395mmolであることがより好ましい。

【0038】上記樹脂(A)は、プロバルギル基、カルボキシル基、エポキシ基、ブロック化されたイソシアナート基及び水酸基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基並びに／又は不飽和二重結合を有する共重合性単量体を使用して、かかる共重合性単量体を含む単量体成分を共重合することにより得ることもできるし、従来の方法に従って、基体樹脂に後から反応により導入することもできる。

【0039】樹脂(A1)及び樹脂(C1)を含有するもの

本発明において、上記樹脂(A)として、スルホニウム基、不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい炭素数8~24の脂肪族炭化水素基、及び、プロバルギル基を有する樹脂(A1)が好ましい。この場合には、耐チップング性や柔軟性等の従来中塗り塗膜に要求されてきた性能を電着塗料〔1〕が持つようにするために、数平均分子量1000~30000の樹脂(C1)を併用することができる。ここで、樹脂(C1)は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも1つである。

【0040】上記の場合において、樹脂(C1)はコアを形成し、樹脂(A1)はコア部の周囲を取り巻くようにシェル部を形成する。上記(C1)は、構造的に柔軟であるので、耐衝撃性及び耐チップング性に優れた塗膜を得ることができ、疎水的な構造を有することから、樹脂(A1)とコア/シェル構造を形成して、安定なエマルジョンとすることができる。

【0041】上記樹脂(A1)は、デジタル電着性を発揮するとともに、更に、プロバルギル基及び所望により含まれる不飽和二重結合に由来する反応性及び硬化性、並びに、炭素数8~24の脂肪族炭化水素基に由来する塗膜の耐衝撃性を優れたものとすることができる。従って、上記樹脂(A1)及び上記樹脂(C1)を含有するものは、従来の中塗り塗膜に必要とされる特性を有する塗膜が得られるので、従来の中塗り塗装を不要とすることができる。

【0042】上記樹脂(A1)は、分子中に、スルホニウム基、不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい炭素数8~24の脂肪族炭化水素基、及び、プロバルギル基を有する。上記樹脂(A1)は、更にエポキシ樹脂を骨格とするものであることが好ましい。上記樹脂(A1)の骨格をエポキシ樹脂とすることにより、塗膜の強度及び耐食性が向上する。上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、エビビスエポキシ樹脂、これをジオール、ジカルボン酸、ジアミン等により鎖延長したもの；エポキシ化ポリブタジエン；ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂；ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂；ポリグリシジルアクリレート；脂肪族ポリオール又はポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル；多塩基性カルボン酸のポリグリシジルエステル等を挙げることができる。これらのうち、硬化性を高めるための多官能基化が容易であるので、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。なお、上記エポキシ樹脂の一部は、モノエポキシ樹脂であってもかまわない。

【0043】上記樹脂(A1)においては、上記エポキシ樹脂を骨格とする樹脂には、上記骨格を形成するエポ

キシ樹脂のエポキシ基を介してスルホニウム基、プロバルギル基、不飽和二重結合が導入されている。上記エポキシ樹脂は、その一部が、1分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有するものであってよいが、硬化性の観点から、1分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するポリエポキシ樹脂であることが好ましい。このようなものとしては、上に例示したポリエポキシ樹脂等を好適に使用することができる。

【0044】上記スルホニウム基は、電着塗装過程で上述したような電解還元反応をうけてイオン性基が消失し、不可逆的に不導体化するが、この電着塗装過程においては、電極反応が引き起こされ、生じた水酸化物イオンをスルホニウム基が保持することにより電解発生塩基が電着皮膜中に発生するものと考えられる。この電解発生塩基は、電着皮膜中に存在する加熱による反応性の低いプロバルギル基を、加熱による反応性の高いアレン結合に変換することができる。これによって、プロバルギル基は、アレン結合に変換されることにより反応性を向上させ、硬化系を構成することができる。また、理由は不明であるが、スルホニウム基と併存することにより、樹脂組成物のつきまわり性を一層向上させることができる。

【0045】上記プロバルギル基の含有量は、上記樹脂(A1)樹脂固形分100gあたり10~485mmolである。10mmol/100g未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、485mmol/100gを超えると、カチオン電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。樹脂骨格に依りてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり20~375mmolであることが好ましい。

【0046】上記不飽和二重結合は、本明細書中、炭素-炭素二重結合を意味する。不飽和二重結合は、反応性が高いので硬化性を一層向上させることができる。上記不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい炭素数8~24の脂肪族炭化水素基としては特に限定されず、芳香族炭化水素基以外の直鎖状、分岐状、環状等の炭化水素基であって、不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよいものである。好ましくは、直鎖状、分岐状の炭化水素基であって、不飽和二重結合を鎖中に含むものである。このような基は、これらの基を含む対応する脂肪族炭化水素化合物から導入することができる。

【0047】不飽和二重結合の含有量は、上記樹脂(A1)樹脂固形分100gあたり10~485mmolである。10mmol/100g未満であると、充分な硬化性を発揮することができず、485mmol/100gを超えると、カチオン電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。樹脂骨格に

依りてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂固形分100gあたり20~375mmolであることが好ましい。

【0048】なお、本明細書中、不飽和二重結合の含有量は、不飽和二重結合が導入されたエポキシ基の含有量に該当する量によって表す。すなわち、例えば、長鎖不飽和脂肪酸等の分子内に複数個の不飽和二重結合をもつ分子がエポキシ基に導入された場合であっても、不飽和二重結合の含有量は、上記複数個の不飽和二重結合をもつ分子が導入されたエポキシ基の含有量をもって表すものとする。これは、一つのエポキシ基に複数個の不飽和二重結合を分子内にもつ分子が導入されても、硬化反応に関与するのは、実質的にそのうちの一つの不飽和二重結合のみであると考えられるからである。

【0049】また、上記スルホニウム基、プロバルギル基及び不飽和二重結合の合計含有量は、樹脂固形分100gあたり500mmol以下である。500mmolを超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。樹脂骨格に依りてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、400mmol以下であることが好ましい。

【0050】更に、プロバルギル基及び不飽和二重結合の合計含有量は、樹脂固形分100gあたり80~450mmolの範囲内であることが好ましい。80mmol未満であると硬化性が不充分となるおそれがあり、450mmolを超えるとスルホニウム基の含有量が少なくなり、つきまわり性が不充分となるおそれがある。樹脂骨格に依りてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、100~395mmolであることがより好ましい。

【0051】上記樹脂(A1)には、硬化触媒が導入されていてもよく、例えば、硬化触媒がプロバルギル基とアセチリドを形成しうるものを使用するならば、プロバルギル基の一部がアセチリド化されることにより硬化触媒を樹脂中に導入することが可能である。

【0052】上記樹脂(A1)は、例えば、1分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、エポキシ基と反応する官能基及びプロバルギル基を有する化合物、並びに、エポキシ基と反応する官能基及び不飽和二重結合を有する化合物を反応させて、プロバルギル基及び不飽和二重結合を含有するエポキシ樹脂組成物を得る工程(1)、並びに、工程(1)で得られたプロバルギル基及び不飽和二重結合を含有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルホニウム基を導入する工程(2)により好適に製造することができる。上記樹脂(A1)を得るために用いられる原料及び反応条件

等は、特開平2000-38525号公報及び特開平2000-38527号公報に記載したものをを用いることができ、スルホニウム基の導入方法としては、上述の方法を挙げることができる。

【0053】上記樹脂(C1)は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも1つである。上記ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂及びアクリル樹脂としては特に限定されず、例えば、一般的に用いられている共重合性モノマーを用いて共重合させることにより製造することができ、市販されているものを利用することもできる。1種のみならず、2種以上を使用することもできる。

【0054】上記変性物としては、上記ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂及び／又はアクリル樹脂を変性することにより得られるものであれば特に限定されない。この変性の方法としては、例えば、分子中にイソシアナート基、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基等の官能基を有する化合物やカーボネート等と反応させる方法を挙げることができる。

【0055】本発明において、上記樹脂(C1)としては、樹脂(A)と有効な反応をし得る官能基を有するものを使用することが好ましい。上記官能基によって、樹脂(A)との反応性及び硬化性を向上することができ、強固な塗膜を形成することができ、また、防食性も向上することができる。上記官能基としては、不飽和官能基、及び、イソシアナート基、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基、カーボネート基を挙げることができる。

【0056】上記官能基としては、不飽和官能基が好ましい。上記樹脂(C1)が不飽和官能基を有する場合においては、得られる樹脂組成物の硬化性、防食性を更に向上することができる。上記不飽和官能基の導入源としては特に限定されず、例えば、不飽和官能基を有する化合物を樹脂(C1)の原料である単量体として使用することによって得ることができるが、好ましくは、ポリジエン誘導体及び／又は不飽和三重結合を有する化合物を用いる。

【0057】上記ポリジエン誘導体としては、特に限定されないが、上記のように樹脂組成物の硬化性、防食性を一層向上することができるので、ポリブタジエン誘導体が、より好ましい。上記不飽和三重結合を有する化合物としては、炭素-炭素三重結合を有するものであれば特に限定されないが、特に主樹脂との反応性、相溶性が良好であり、得られる樹脂組成物の硬化性を一層向上することができるので、プロパルギルアルコール、2-ブチン-1, 4-ジオールがより好ましい。

【0058】上記不飽和三重結合を有する化合物は、得

られる樹脂(C1)の固形分重量中に1~50重量%で用いることができる。得られる樹脂(C1)の固形分重量に対する上記不飽和官能基の導入源の含有量が、1重量%未満であると、これらを導入することによる効果が十分に得られず、50重量%を超えると、樹脂(C1)の親水性が高くなりすぎ、得られる塗膜の水遮断性を下げ、防食性に欠ける場合がある。好ましくは、5~50重量%である。

【0059】上記樹脂(C1)は、数平均分子量1000~35000である。上記樹脂(C1)の数平均分子量が1000未満であると、カチオン電着塗装の塗装効率が悪くなり、35000を超えると、被塗物表面で良好な皮膜を形成することが困難となる。

【0060】上記樹脂(C1)は、ガラス転移温度が-80~150℃であることが好ましい。上記ガラス転移温度が、-80℃未満であるものは実際には調製が困難であり、150℃を超えると、柔軟性が低くなりすぎ、耐チップング性に欠ける。より好ましくは-70~100℃であり、更に好ましくは-50~80℃である。

【0061】上記樹脂(C1)は、水酸基価が2~120mg KOH/gであることが好ましい。上記水酸基が2mg KOH/g未満であると、樹脂(A1)との相溶性に欠け、硬化性が低下する場合がある。120mg KOH/gを超えると、親水性が高くなりすぎて樹脂(A1)と混合した場合にコア/シェル構造を形成しにくくなり、塗膜の水遮断性を低下させ、防食性、防錆性が充分ではない場合がある。より好ましくは2~110mg KOH/gであり、更に好ましくは2~95mg KOH/gである。

【0062】上記樹脂(C1)の含有量は、上記樹脂(C1)及び上記樹脂(A1)の樹脂固形分総量の5~80重量%であることが好ましい。上記樹脂(C1)の含有量が上記樹脂固形分総量に対して5重量%未満であると、耐インパクト性や耐チップング性等の本発明の樹脂組成物の効果を十分に発揮することができない場合があり、80重量%を超えると、上記樹脂(C1)と樹脂(A1)との相分離が起こり、得られる塗料エマルジョンが不安定となる場合がある。上記樹脂(C1)の樹脂固形分総量に対する含有量は、より好ましくは、10~40重量%である。

【0063】本発明において、上記樹脂(C1)は、下記(C1-1)並びに(C1-2)：

(C1-1) ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール及びアクリルポリマー

(C1-2) 上記(C1-1)と、分子中に、イソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基を有する化合物、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、モノアル

コール、又は、これらの混合物との反応によって得られるポリマー

からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0064】上記ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリカルボン酸又はその酸無水物とポリオールとを反応させて得られるものが挙げられる。

【0065】上記ポリカルボン酸又はその酸無水物としては、2個以上のカルボキシル基を持つもの又はその酸無水物であれば特に限定されず、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、グルタル酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ブタントリカルボン酸等の飽和低分子脂肪族ポリカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和低分子脂肪族ポリカルボン酸；ポリブタジエンジカルボン酸、IPU22（岡村製油社製）等の飽和又は不飽和の長鎖ポリカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸；これらの酸無水物等を挙げることができる。

【0066】これらのうち、硬化性や疎水性に優れるので、ポリブタジエンジカルボン酸が好ましく、例えば、NISSO-PB C1000（日本曹達社製）、HYCARCTB、HYCAR CTBN（以上、宇部興産社製）を使用することができる。上記ポリカルボン酸は、1種又は2種以上を使用することができる。

【0067】上記ポリカルボン酸以外の酸成分として、酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノール酸、アマニ油、大豆油等の低分子又は高分子の飽和若しくは不飽和モノカルボン酸を含むことができる。

【0068】上記ポリオールとしては、2個以上の水酸基を持つものであれば特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチルーペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールA等の飽和低分子ポリオール；2-ブチン-1,4-ジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、水添ビスフェノールA等の不飽和低分子ポリオール；ポリブタジエングリコール、ポリイソプレングリコール等の不飽和高分子ポリオール等を挙げることができる。

【0069】これらのうち、硬化性や疎水性に優れるので、不飽和基を含有するポリブタジエングリコール及び2-ブチン-1,4-ジオールが好ましい。

【0070】上記ポリブタジエングリコールとしては、例えば、Poly bd R-45HT、Poly bd R-45M（以上、出光石油化学社製）、NISSO-PB-G1000、NISSO-PB-G2000（以上、日本曹達社製）を挙げることができる。上記ポ

リオールは、1種又は2種以上を使用することができる。

【0071】上記ポリエステルポリオールとしてはまた、ポリカルボン酸とポリエポキシ化合物との反応物を使用することもできる。上記ポリカルボン酸としては、上述のものを挙げるることができる。上記ポリエポキシ化合物としては、エポキシ基を2以上有するものであれば特に限定されず、例えば、エビビスエポキシ樹脂；上記エビビスエポキシ樹脂をジオール、ジチオール、ジカルボン酸、ジアミン等で鎖延長したもの、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フレップ（東レチオール社製）等；上記エビビスエポキシ樹脂又は上記鎖延長したものの水素添加物；デナレックスR-45EP T（出光石油化学社製）等の末端水酸基ポリブタジエンジグリシジルエーテル等の末端水酸基含有飽和又は不飽和脂肪族ポリグリシジルエーテル；IPU22G、SB-20G（岡村製油社製）等の高級飽和又は不飽和ポリグリシジルエステル等を挙げることができる。上記カルボン酸、上記エポキシ化合物及び／又はこれらの反応物は、それぞれ1種又は2種以上を使用することができる。

【0072】上記ポリエーテルポリオールは、例えば、アルキレンオキシド又は複素環式エーテルの開環重合により得られるものを挙げるることができる。上記アルキレンオキシドとしては特に限定されず、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等を挙げることができる。上記複素環式エーテルとしては特に限定されず、例えば、1,3-ジオキサラン等の環状アセタール等を挙げることができる。上記アルキレンオキシド及び／又は上記複素環式エーテルは、それぞれ1種又は2種以上を使用することができる。このようなポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレンランダムグリコール、ポリテトラメチレングリコール等を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を使用することができる。上記ポリエーテルポリオールはまた、ポリオールとポリエポキシ化合物との反応物を使用することもできる。上記ポリオール及び上記ポリエポキシ化合物としては、上述のものを挙げるることができる。

【0073】上記ポリカーボネートポリオールは、例えば、ポリオールとアルキレンジカーボネート等のポリカーボネートとの反応により得られるものが挙げられる。上記ポリカーボネートポリオールは、耐加水分解性に優れ、通常のエステルに比べて耐水性に優れるので、得られる樹脂組成物の防食性を更に向上することができる。

【0074】上記ポリカーボネートポリオールとしては特に限定されず、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリエチレンカーボネートジオール等を挙げることができる。上記ポリカーボネートポリオール

は、1種又は2種以上を使用することができる。

【0075】上記ポリウレタンポリオールは、例えば、ポリオールとポリイソシアナート化合物とを反応させることにより得られるものが挙げられる。上記ポリオールとしては上述のものを挙げることができる。上記ポリウレタンポリオールは、凝集力が高く、ウレタン官能基が耐加水分解性に優れるので、得られる樹脂組成物の加工性や密着性を更に向上することができる。

【0076】上記ポリイソシアナート化合物としては特に限定されず、例えば、トリレンジイソシアナート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、p-フェニレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)、1,4-シクロヘキサジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、及び、これらのウレタン化物、カルボジイミド、ウレオチン、2量体、3量体等の変性物を挙げることができる。上記ポリオール及び／又はポリイソシアナート化合物は、1種又は2種以上を使用することができる。

【0077】上記ポリオレフィンポリオールは、例えば、上記ポリオール中で例示したポリブタジエングリコール、ポリイソブレングリコール等の不飽和高分子ポリオール等を挙げることができる。上記ポリオレフィンポリオールは、反応性、疎水性に優れ、得られる樹脂組成物の硬化性、防食性を更に向上することができるほか、低SP性を有するので、得られる樹脂組成物の耐油ハジキ性を更に向上することができる。

【0078】上記ポリオレフィンポリオールとしては、特に反応性や疎水性に優れ、得られる樹脂組成物が非常に優れた硬化性、防食性を有するので、ポリブタジエン誘導体を有するものが特に好ましい。上記ポリブタジエン誘導体を有するものとしては特に限定されないが、例えば、上記ポリブタジエングリコールを挙げることができる。

【0079】上記アクリルポリマーは、例えば、(メタ)アクリル酸及びこれらのエステル等を共重合することにより、得られるものである。上記アクリルポリマーとしては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル等のホモポリマー及びコポリマーを挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を使用することができる。上記(C1-1)の製造方法としては、従来から行われている方法に従って行うことができ、上述した各市販品を使用することも可能である。上記(C1-1)は、1種又は2種以上を使用することができる。

【0080】上記(C1-2)は、上記(C1-1)と、分子中に、イソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基を有する化合物、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、モノアルコール、並びに、これらの混合

物との反応によって得られるポリマーである。

【0081】上記イソシアナート基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記ポリイソシアナート化合物の他、例えば、ヘキシルイソシアナート、フェニルイソシアナート等のモノイソシアナート化合物等を挙げることができる。上記カルボキシル基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記飽和又は不飽和のモノ又はポリカルボン酸を挙げることができる。

【0082】上記エポキシ基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記ポリエポキシ化合物の他、例えば、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のモノエポキシ化合物を挙げることができる。上記ジアルキルカーボネートとしては特に限定されず、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等を挙げることができる。

【0083】上記環状カーボネートとしては特に限定されず、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。上記モノアルコールとしては特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール等の飽和又は不飽和アルコールを挙げることができる。

【0084】上記化合物又はこれらの混合物と上記(C1-1)との反応としては特に限定されず、例えば、上記化合物及び上記(C1-1)の双方を溶解することができる溶剤にこれらを溶かし、必要に応じて加熱下で、触媒やその他の添加剤を混合して攪拌しながら反応させる方法等をとることができる。上記(C1-2)については、その原料である(C1-1)の全てを反応させずに(C1-1)が一部残っている状態であっても、本発明の樹脂(C1)として使用することができる。

【0085】上記樹脂(C1)は、不飽和結合を有すること等に起因して、硬化性、防食性等に優れた樹脂組成物を得ることができるので、ポリオレフィンポリオール、ポリオレフィンジカルボン酸を用いて得られるポリエステルポリオール、及び／又は、ポリウレタンポリオールであることが特に好ましく、また、2-ブチン-1,4-ジオールを単量体として使用するものも特に好ましい。

【0086】上記樹脂(A1)及び樹脂(C1)を含有する電着塗料〔1〕の調製方法としては特に限定されず、例えば、上記樹脂(A1)及び上記樹脂(C1)を、室温～100℃、好ましくは30～80℃、より好ましくは40～60℃で、30分間～3.5時間混合し、その後、必要に応じて添加剤を加えて高速回転ミキサーで乳化する方法をとることができる。

【0087】上記樹脂(A1)及び樹脂(C1)を含有する電着塗料〔1〕には、上述の樹脂組成物自体が硬化性を有するので、硬化剤の使用は必ずしも必要ない。しかし、硬化性の更なる向上のために使用してもよい。こ

のような硬化剤としては、例えば、プロパルギル基及び不飽和二重結合のうち少なくとも1種を複数個有する化合物、例えば、ノボラックフェノール等のポリエポキシドやペンタエリトリットテトラグリシジルエーテル等に、プロパルギルアルコール等のプロパルギル基を有する化合物やアクリル酸等の不飽和二重結合を有する化合物を付加反応させて得た化合物等を挙げることができる。

【0088】樹脂(A2)を含有するもの

本発明において、上記樹脂(A)として、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂(A2)も好ましい。上記樹脂(A2)がプロパルギル基を有するものではない場合、このものは硬化性を有していないので、メラミン又はブロックイソシアナートからなる硬化剤(B)を含有する必要がある。

【0089】これらのポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物としては、上記樹脂(C1)で例示したものを挙げることができ、これらの樹脂が分子中にスルホニウム基を有するものであるためには、必要に応じてこれらの樹脂にスルホニウム基を導入することができる。上記スルホニウム基の導入方法としては、上述の方法を挙げることができる。

【0090】上記樹脂(A2)は、構造的に柔軟であり、耐衝撃性及び耐チッピング性に優れた塗膜を得ることができるので、従来の中塗り塗装を不要とすることができる。また、樹脂(A2)は、スルホニウム基を含有することから、デジタル電着性を発揮するとともに、形成された皮膜は絶縁性を有するものとなるので、電着塗料〔1〕を塗装した後、焼き付け硬化やブレイク等を行う必要なしに、電着塗料〔2〕を塗装することができる。

【0091】上記樹脂(A2)を含有する電着塗料〔1〕には、所望によりメラミン又はブロックイソシアナートからなる硬化剤(B)を含有する。上記メラミン又はブロックイソシアナートからなる硬化剤(B)は疎水性が高いので、樹脂(A2)をシェル、硬化剤(B)をコアとするコア/シェル構造を形成する。

【0092】上記メラミン又はブロックイソシアナートからなる硬化剤(B)としては特に限定されず、例えば、メラミン系硬化剤又はブロックポリイソシアナート化合物等を挙げることができる。上記メラミン系硬化剤としては特に限定されず、例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、メラミン樹脂及びベンゾグアナミン樹脂が一般的である。

【0093】上記メラミン樹脂は、アルキルエーテル化してアルキルエーテル化メラミン樹脂とすることができ、このうちメトキシ基及び/又はブトキシ基で置換されたメラミン樹脂が好ましい。

【0094】上記メトキシ基及び/又はブトキシ基で置換されたメラミン樹脂としては、メトキシ基を単独で有するものとしては、サイメル325、サイメル327、サイメル370、メトキシ基とブトキシ基との混合タイプとしては、サイメル202、サイメル204、サイメル232、サイメル235、サイメル236、サイメル238、サイメル254、サイメル266、サイメル267(いずれも商品名、三井サイテック社製)、ブトキシ基を単独で有するものとしては、マイコート506(商品名、三井サイテック社製)、ユーバン20N60、ユーバン20SE(いずれも商品名、三井化学社製)等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、上記ベンゾグアナミン樹脂についても同様に置換されたものが使用できる。

【0095】上記ブロックポリイソシアナート化合物は、ポリイソシアナート化合物をブロック剤でブロックしたものである。上記ポリイソシアナート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアナート基をもつ化合物であれば特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート(TMDI)等の脂肪族ジイソシアナート類；イソホロンジイソシアナート(IPDI)等の脂環族ジイソシアナート類；キシリレンジイソシアナート(XDI)等の芳香族脂肪族ジイソシアナート類；トリレンジイソシアナート(TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)等の芳香族ジイソシアナート類；ダイマー酸ジイソシアナート(DDI)、水素化されたTDI(HTDI)、水素化されたXDI(H6XDI)、水素化されたMDI(H12MDI)等の水添ジイソシアナート類；これらのジイソシアナート化合物の2量体、3量体、更に高分子量のポリイソシアナート類；トリメチロールプロパン等の多価アルコール若しくは水、又は、低分子量ポリエステル樹脂との付加物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0096】上記ブロック剤としては特に限定されず、例えば、メチルエチルケトオキシム、アセトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類；m-クレゾール、キシレノール等のフェノール類；メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール類；ε-カプロラクタム等のラクタム類、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エステル等のジケトン類；チオフェノール等のメルカプタン類；チオ尿素等の尿素類；イミダゾール類；カルバミン酸類等が挙げら

れる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0097】上記ポリイソシアナート化合物を上記ブロック剤でブロックする方法としては特に限定されず、例えば、通常の方法により、フリーのイソシアナート基がなくなるまで反応させる方法等が挙げられる。

【0098】上記ブロックポリイソシアナート化合物としては、市販品を用いることができ、例えば、デスモジュールシリーズ（商品名、住友バイエルウレタン社製）、バーノックDシリーズ（商品名、大日本インキ化学工業社製）、タケネートBシリーズ（商品名、武田薬品工業社製）、コロネート2500シリーズ（商品名、日本ポリウレタン工業社製）等が挙げられる。これらの中でも、オキシム、ラクタム又はジケトンでブロックしたものが好ましい。

【0099】上記硬化剤は、上記樹脂（A2）の水酸基価に対して、上記水酸基価の当量以上のイソシアナート基が含まれるように配合するのが好ましい。具体的に、上記メラミン系硬化剤の配合は、上記樹脂（A2）の合計と上記メラミン系硬化剤との重量比を8/2～5/5、好ましくは7/3～6/4とするのが好ましい。ポリイソシアナート化合物の場合、上記水酸基価の当量の0.8～1.5倍の範囲の配合であれば差し支えない。上記水酸基価の当量の0.8倍未満であると、塗料の硬化性が充分でなく、軟弱な塗膜しか得られず、硬度のみならず塗膜の耐薬品性及び耐汚染性も低下し、1.5倍を超えると、ポリイソシアナート化合物を配合しただけの効果が得られないばかりか、塗膜の強度、硬度、加工性、耐薬品性等が低下し、黄変性や耐候性も低下しやすい。好ましくは、1.0～1.2倍である。

【0100】上記硬化剤（B）には、一般的に、硬化触媒が用いられる。上記メラミン系硬化剤を用いる場合には、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸等の有機ホスホン酸類；これらのアミン塩等の硬化触媒を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記硬化触媒の配合量は、全樹脂固形分に対し、0.01～3.0重量%が好ましい。

【0101】上記ブロックポリイソシアナートを用いる場合の硬化触媒としては特に限定されず、例えば、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズオクテート、ジブチルスズジアセテート等の有機スズ化合物類；アルミニウムトリ（アセチルアセトナート）、チタニウムテトラキス（アセチルアセトナート）、チタニウムビス（アセチルアセトナート）、チタニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトナート）、チタニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトナート）、ジルコニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトナート）、ジル

コニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトナート）等の金属キレート化合物類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、有機スズ化合物類が一般的である。

【0102】樹脂（A2-1）

上記樹脂（A2）は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール及びアクリルポリマーからなる群より選択される少なくとも1つのポリマー（a1）を、分子中にイソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基を有する化合物、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、モノアルコール又はこれらの混合物（a2）と反応させて得られるポリマーのうちカルボキシル基が残存するもの（a3）を、更に、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a4）と反応させた後、残存するエポキシ基にスルホニウム基を導入することによって得られる樹脂（A2-1）を使用することができる。

【0103】上記樹脂（A2-1）を得るために使用される上記ポリマー（a1）としては、上記（C1-1）が挙げられ、そのポリマー（a1）を（a2）と反応させて得られるポリマーのうちカルボキシル基が残存するもの（a3）としては、上記の（C1-2）のうちカルボキシル基が残存するものを挙げるることができる。

【0104】上記分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a4）としては、上述したポリエポキシ樹脂等を好適に使用することができる。これらのうち、硬化性を高めるための多官能基化が可能であるノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。上記一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂の数平均分子量は、400～15000であることが好ましく、650～12000であることがより好ましい。上記（a3）と上記エポキシ樹脂（a4）との反応は、公知の方法に従って行うことができる。上記スルホニウム基の導入方法としては、上述の方法を挙げるることができる。

【0105】樹脂（A2-2）を含有するもの

上記樹脂（A2）は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール及びアクリルポリマーからなる群より選択される少なくとも1つのポリマー（a5）を、分子中にイソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基を有する化合物、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、モノアルコール又はこれらの混合物（a6）と反応させて得られるポリマーのうちイソシアナート基が残存するもの（a7）を、更

に、モノヒドロキシスルフィド(a8)と反応させた後、中和させるか、又は、モノエポキシドを反応させることによって、スルホニウム基を導入した樹脂(A2-2)であってもよい。

【0106】上記樹脂(A2-2)を得るために使用される上記ポリマー(a5)としては、上記(C1-1)が挙げられ、そのポリマー(a5)を(a6)と反応させて得られるポリマーのうちイソシアナート基が残存するもの(a7)としては、上記の(C1-2)のうちイソシアナート基が残存するものを挙げることができる。

【0107】上記モノヒドロキシスルフィドとしては特に限定されず、例えば、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-ブトキシ-1-プロパノール等を挙げるることができる。上記スルホニウム基の導入方法としては、上述の方法を挙げるることができる。

【0108】樹脂(A2-3)を含有するもの

上記樹脂(A2)は、エポキシ化ポリオレフィンの一部又は全部のエポキシ基にスルホニウム基を導入した樹脂(A2-3)であってもよい。

【0109】上記エポキシ化ポリオレフィンには、例えば、ポリオレフィンポリオールにエピクロロヒドリンを反応させることにより得ることができる。上記ポリオレフィンポリオールとしては特に限定されず、例えば、上述したポリブタジエングリコール、ポリイソブレングリコール等を挙げるることができる。上記エポキシ化ポリオレフィンの一部又は全部のエポキシ基にスルホニウム基を導入する方法としては、上述のスルホニウム基を導入する方法をとることができる。

【0110】本発明で用いる電着塗料〔1〕において、上記樹脂(A2)は、それぞれ、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。上記樹脂(A2)において、樹脂(A2-1)、樹脂(A2-2)及び樹脂(A2-3)を混合して使用することも可能である。

【0111】上記樹脂(A2)及び所望によりメラミン又はブロックイソシアナートからなる硬化剤(B)を含有する電着塗料〔1〕は、更に、数平均分子量1000~30000の樹脂(C1)を含有することができる。ここで、樹脂(C1)は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも1つである。

【0112】上記樹脂(C1)を併用した場合、樹脂(C1)はコアを形成し、樹脂(A2)はコア部の周囲を取り巻くようにシェル部を形成する。上記樹脂(C1)は、構造的に柔軟であるので、樹脂(C1)を含む電着塗料〔1〕は、形成される塗膜の耐衝撃性及び耐チップング性を更に向上することができ、また、疎水的な構造を有することから、樹脂(A2)とコア/シェル構

造を形成して、安定なエマルジョンとすることができ。上記樹脂(C1)としては、上述のものが挙げられ、樹脂(C1)を含む電着塗料の調製方法についても上記の方法が挙げられる。

【0113】上記樹脂(C1)は、下記(C1-1)並びに(C1-2)：

(C1-1) ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール及びアクリルポリマー

(C1-2) 上記(C1-1)と、分子中に、イソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基を有する化合物、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、モノアルコール、又は、これらの混合物との反応によって得られるポリマーからなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。上記樹脂(C1-1)及び(C1-2)としても、上述のものを挙げるることができる。

【0114】電着塗料〔2〕

本発明において、電着塗料〔2〕は、定電流条件下での電着の過程において、析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値が増加する時点を有するものである。すなわち、上記電着塗料〔2〕は、定電流条件下における電着(定電流法)を行った場合に、析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値は、電圧印加による皮膜析出の開始以降に一定の値であって、その後、変化する一つの時点を有し、上記時点において、上記析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値が増加する性質を具備する。このような電着特性は、定電流条件下での膜電圧と電着時間との関係において、図2に模式的に示すようなV-tカーブを示す。上記V-tカーブは、時間t。において折れ曲がりを示し、時間t。の前後の時間範囲において右肩上がりの直線を示している。

【0115】電着過程において皮膜の膜電圧は、皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値が一定の場合、膜厚に比例して増加する。また、定電流法による電着においては、図2においてμ-tカーブとして示すように、上記膜厚は時間に比例して増加する。従って、電着過程において上記膜電圧は、時間に比例して増加する。すなわち、定電流条件下での膜電圧と電着時間との関係がこのようなV-tカーブを示す場合、析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値は時間t。の前後で変化し、時間t。の後に於ける析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値は、時間t。の前に於けるその値より増加することを表す。

【0116】本発明に使用する上記電着塗料〔2〕は、上記定電流法による電着を行った場合に、このような条件を満たしており、上記V-tカーブは、時間t。の前後のそれぞれの時間範囲においてその傾きがほぼ一定となる。上記時間t。は、上記皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値が増加する時点である。本明細書中、以降にお

いて、上記析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値が増加するこの時間 t を「変化点」と称する。

【0117】上記皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値は、下記式により算出することができる。

$$R_1 = (V_1 / I) \times S \times (1 / \mu_1)$$

〔式中、 R_1 は、時間 t_1 (秒) における単位体積当たりの電気抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であり、 V_1 は、時間 t_1 (秒) における膜電圧 (V) であり、 I は、電流 (A) であり、 S は、被塗物の面積 (cm^2) であり、 μ_1 は、時間 t_1 (秒) における膜厚 (cm) である。ただし、溶液抵抗は無視するものとする。〕

【0118】上記皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値を測定する際の被塗物の単位面積当たりの電流の大きさは、上記変化点を観察するのに好適な範囲で設定され、 $0.5 \sim 30 \text{ mA/cm}^2$ が好ましい。 0.5 mA/cm^2 未満であると、変化点を発現させるまでに多大の時間を要し、かつ、変化点が不明瞭になり、 30 mA/cm^2 を超えると、瞬時に変化点に至るので、観察には適さない。より好ましくは、 $2 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ である。

【0119】上記変化点である t は、一概に規定されるものではなく、さまざまな要因により変化する値である。上記要因としては、例えば、印加する電流の大きさ、上記電着塗料〔2〕の液温、被塗物の種類等の物理的要因；上記電着塗料〔2〕中の電圧の印加によりイオン放出を起こす官能基の濃度、電解反応促進剤の添加の有無等の化学的要因により決定される。具体的に説明すると、上記印加する電流の大きさは、大きいほど t は小さい値となり、上記電着塗料〔2〕の液温は、低いほど t は小さい値となり、上記被塗物の種類としては、高抵抗のものほど t は小さい値となる。また、後に詳細に説明する上記電圧の印加によりイオン放出を起こす官能基の濃度が低いほど t は小さい値となり、更に、電解反応促進剤が添加されていると、 t はより小さい値となる。

【0120】例えば、本発明において、被塗物として冷間圧延鋼板の表面未処理鋼板を使用した場合、電流の大きさを $0.5 \sim 30 \text{ mA/cm}^2$ とした定電流法では、上記変化点が発生するまでの時間は、およそ $20 \sim 100$ 秒である。

【0121】本発明に使用する上記電着塗料〔2〕において、上記皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値は、上記変化点の直前の電気抵抗値と、上記変化点を経過し、塗膜破壊（ラブチャー）が生じる直前に達した時点の電気抵抗値とを比較した場合に、上記ラブチャーが生じる直前の電気抵抗値が上記変化点の直前の値の2倍以上となることが好ましい。2倍未満であると、つきまわり性が不充分となり、より好ましくは、5倍以上である。上記ラブチャーが生じる直前に達した時点は、通常、膜電圧が一定の値、例えば、 400 V に達した時点として定め

ることができる。

【0122】上記電着塗料〔2〕としては、上記被塗物表面に皮膜を析出させた後、析出した皮膜に更に電圧の印加を行った場合に、イオン放出を起こす官能基を有する成分を含有してなるものを使用することによって、上記のような電着特性を発揮することができる。上記電圧の印加によりイオン放出を起こす官能基としては特に限定されないが、水和官能基が好ましく、なかでもスルホニウム基が好ましい。

【0123】上記スルホニウム基は、上記電着塗料

〔1〕において詳述したように、不可逆的に不導体化するため、電着時間を延長した場合でも、自動車等の外板部位について過度の膜厚の増大に至ることなく、袋構造（内板）部分等の未被着部位にまで充分な皮膜を形成することができる。即ち、電着塗料〔1〕は、このようなスルホニウム基の性質を、デジタル電着性を担保するために利用するものであったが、電着塗料〔2〕では、高いつきまわり性を得るために利用する。

【0124】本発明においては、上記電着塗料〔2〕として、スルホニウム基、不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい炭素数 $8 \sim 24$ の脂肪族炭化水素基、及び、プロバルギル基を有する樹脂（A3）を含有するものを使用することが好ましい。

【0125】上記樹脂（A3）は、高いつきまわり性を有するとともに、更に、プロバルギル基及び所望により含まれる不飽和二重結合に由来する反応性及び硬化性、並びに、炭素数 $8 \sim 24$ の脂肪族炭化水素基に由来する塗膜の耐衝撃性を優れたものとして利用することができる。

【0126】本発明においては、電着塗料〔1〕による電着塗膜により、外板が絶縁化されているので、更に電着塗料〔2〕のつきまわり性を強化することができる。従って、樹脂（A3）によって、自動車等の被塗物の袋構造（内板）部分に必要とされる、薄膜での高い防錆性を発揮する。上記樹脂（A3）としては、上記樹脂（A1）を挙げることができる。上記樹脂（A3）は、更にエポキシ樹脂を骨格とするものであることが好ましい。上記樹脂（A3）の骨格をエポキシ樹脂とすることにより、塗膜の強度及び耐食性が向上する。

【0127】更に、上記電着塗料〔2〕は、上記樹脂（A3）、及び、数平均分子量 $1000 \sim 30000$ の樹脂（C2）を含有するものを使用することができ、この場合、コア／シェル構造が形成され、耐衝撃性を更に向上させることができる。ここで、上記樹脂（C2）は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも1つである。

【0128】上記樹脂（C2）は、好ましくは、下記（C2-1）並びに（C2-2）：

（C2-1）ポリエステルポリオール、ポリエーテルポ

リオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール及びアクリルポリマー

(C2-2) 上記(C2-1)と、分子中に、イソシアナート基、カルボキシル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの官能基を有する化合物、ジアルキルカーボネート、環状カーボネート、モノアルコール、又は、これらの混合物との反応によって得られるポリマー

からなる群より選択される少なくとも1つである。上記樹脂(C2)としては、上記樹脂(C1)を挙げることができる。

[0129] 上記電着塗料〔2〕において、上記スルホニウム基の含有量は、上記電着塗料〔2〕樹脂固形分100gあたり5~400mmolである。5mmol/100g未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、また、水和性、浴安定性が悪くなる。400mmol/100gを超えると、被塗物表面への皮膜の析出が悪くなる。樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、樹脂組成物固形分100gあたり5~250mmolであることが好ましく、10~150mmolが更に好ましい。

[0130] 上記電着塗料〔2〕には、上述の樹脂自体が硬化性を有するので、硬化剤の使用は必ずしも必要ない。しかし、硬化性の更なる向上のために使用してもよく、このような硬化剤としては、上述のものが挙げられる。

[0131] 本発明において、上記電着塗料〔1〕及び上記電着塗料〔2〕には、不飽和結合間の硬化反応を進行させるために、硬化触媒を使用することができる。このような硬化触媒としては特に限定されず、例えば、金属の酢酸塩及び/又はアセチルアセトナート錯体が挙げられる。上記金属としては特に限定されず、例えば、銅、セリウム、アルミニウム、スズ、マンガン、亜鉛、コバルト及びニッケル等を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を使用することができる。これらのうち、銅のアチセルアセトン錯体、酢酸銅が好ましい。上記硬化触媒の配合量は、上記電着塗料〔1〕の樹脂固形分又は上記電着塗料〔2〕の樹脂固形分100gあたり0.1~20mmolであることが好ましい。

[0132] 上記電着塗料〔1〕及び上記電着塗料〔2〕には、また、アミンを配合することができる。上記アミンの添加により、電着過程における電解還元によるスルホニウム基のスルフィドへの変換率が增大する。上記アミンとしては特に限定されず、例えば、1級~3級の単官能及び多官能の脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン等のアミン化合物を挙げることができる。これらのうち、水溶性又は水分散性のものが好ましく、

例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の炭素数2~8のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジメタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾリン、イミダゾール等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、水分散安定性が優れているので、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のヒドロキシアミンが好ましい。

[0133] 上記アミンは、直接、上記電着塗料〔1〕及び上記電着塗料〔2〕中に配合することができる。従来の中和型アミン系の電着塗料では、遊離のアミンを添加すると、樹脂中の中和酸を奪うことになり、電着溶液の安定性が著しく悪化するが、本発明においては、このような浴安定性の阻害が生じることはない。

[0134] 上記アミンの添加量は、上記電着塗料〔1〕樹脂固形分又は上記電着塗料〔2〕樹脂固形分100gあたり、0.3~25meqが好ましい。0.3meq/100g未満であると、つきまわり性に対して十分な効果を得ることができず、25meq/100gを超えると、添加量に応じた効果を得ることができず不経済である。より好ましくは、1~15meq/100gである。

[0135] 上記電着塗料〔1〕及び上記電着塗料〔2〕は、必要に応じて、通常の電着塗料に用いられるその他の成分を含んでもよい。上記その他の成分としては特に限定されず、例えば、顔料、顔料分散樹脂、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の塗料用添加剤等を挙げることができる。

[0136] 上記顔料としては特に限定されず、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料；塩基性けい酸鉛、りんモリブデン酸アルミニウム等の防錆顔料；カオリン、クレイ、タルク等の体質顔料等の一般にカチオン電着塗料組成物に使用されるものを挙げることができる。上記顔料の配合量は、上記電着塗料〔1〕は、従来の中塗り塗料の代わりに用いるものであることから、固形分として10~50重量%であることが好ましい。上記電着塗料〔2〕は、被塗物の袋構造部分に塗装されることから通常クリヤー塗料であるが、顔料を用いる場合は固形分として10重量%以下であることが好ましい。

[0137] 上記顔料分散樹脂としては特に限定されず、一般に使用されている顔料分散樹脂を使用することができる。また、樹脂中にスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂を使用してもよい。このようなスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂とハーフ

ブロック化イソシアナートとを反応させて得られる疎水性エポキシ樹脂に、スルフィド化合物を反応させるか、又は、上記樹脂に、一塩基酸及び水酸基含有二塩基酸の存在下でスルフィド化合物を反応させる方法等により得ることができる。

【0138】上記電着塗料〔1〕及び上記電着塗料〔2〕は、上記樹脂に、必要に応じて、上述の各成分を混合し、水に溶解又は分散すること等により得ることができる。カチオン電着塗装に用いる場合には、不揮発分が10～30%の溶液となるように調製されることが好ましい。また、上記電着塗料〔1〕及び上記電着塗料〔2〕中のプロパルギル基、不飽和二重結合及びスルホニウム基の含有量が、上述の樹脂における含有量範囲を逸脱しないように調製されることが好ましい。

【0139】塗膜形成方法

本発明の塗膜形成方法は、被塗物に、上記電着塗料〔1〕を塗装し、次に上記電着塗料〔2〕を塗装した後、焼き付けを行うことからなるものである。上記各塗装は、電着塗装により行う。上記電着過程は、(i)電着塗料に被塗物を浸漬する過程、(ii)上記被塗物を陰極して、陽極との間に電圧を印加し、皮膜を析出させる過程から構成されるが、電着塗料〔2〕の電着塗装の際には、上記(i)及び(ii)の過程に加えて、(iii)析出させた上記皮膜に、電圧を更に印加することにより、上記皮膜の単位体積あたりの電気抵抗値を増加させる過程、から構成されることが好ましい。また、電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、電着塗料〔1〕の塗装の際には、被塗物の外板部位に電着塗膜を析出すればよいことから、10秒～3分程度とすることができ、20秒～2.5分が好ましい。電着塗料〔2〕の塗装の際には、被塗物の内板部位全体に塗膜を形成させる必要があることから、2～4分とすることができ、

【0140】本発明の塗膜形成方法における電着塗料を使用して電着塗装を行う場合、被塗物としては導電性のあるものであれば特に限定されず、例えば、鉄板、銅板、アルミニウム板及びこれらを表面処理したもの、これらの成型物等を挙げることができる。上記成形物としては、自動車、オートバイやその部品等を挙げることができる。

【0141】上記電着塗装は、被塗物を陰極として陽極との間に、通常、50～450Vの電圧を印加して行う。印加電圧が50V未満であると電着が不充分となり、450Vを超えると、消費電力が大きくなり、不経済である。本発明における電着塗料を使用して上述の範囲内で電圧を印加すると、電着過程における急激な膜厚の上昇を生じることなく、被塗物全体に均一な皮膜を形成することができる。電着塗料〔1〕の塗装の際には、50～200V程度が好ましく、電着塗料〔2〕の塗装の際には、150～400Vが好ましい。上記電圧を印加

する場合の上記電着塗料の溶液温度は、通常、10～45℃が好ましい。

【0142】上記電着過程(iii)は、上記被塗物の皮膜未析出部位に皮膜を析出させるものである。即ち、本発明においては、上記皮膜を構成する上記電着塗料〔2〕の電着特性によって、電着過程(iii)において更に電圧が印加されることにより、上記皮膜の単位体積あたりの電気抵抗値は増加する。このため、電着の過程において既に形成されている皮膜の絶縁性を大幅に改善することが可能となり、過度の膜厚の増大に至ることなく、皮膜は十分な絶縁性を獲得することが可能となり、上記皮膜の単位体積あたりの電気抵抗値が増加した時点で、事実上、当該部分への電着が終了する。そして、直ちに被塗物の皮膜未析出部分に、新たに皮膜の析出が始まり、上述の過程が繰り返される。その結果、最終的に被塗物内板部位のすべての部分に皮膜を形成することが可能となる。このように、電着塗料〔2〕の塗装においては、上記電着過程(iii)を経ることによって、皮膜の単位体積あたりの電気抵抗値を飛躍的に増加させることができ、被塗物へのつきまわり性を大幅に向上させることができる。

【0143】本発明の塗膜形成方法においては、上記電着塗料〔1〕はスルホニウム基を含有することから上述したように塗料自体の絶縁性が高いことから、焼き付けは、上記電着塗料〔1〕を塗装した後にすることなく、上記電着塗料〔2〕を塗装した後に行えば足りる。特開平8-120494号公報及び特開平10-8291号公報に記載の技術では、第1段階目の電着塗料の塗装と第2段階目の電着塗料の塗装との間に加熱硬化又はプレヒートが必要とされていたので、加熱、冷却等の工程が必要となるばかりでなく、かかる加熱硬化又はプレヒートの加熱温度や加熱時間等の条件により、その後に塗装を行う第2段階目の電着塗料のつきまわり性等の塗着挙動が大きく影響されるため、かかる温度や時間の煩雑な管理も必要であった。本発明の塗膜形成方法によれば、かかる加熱硬化又はプレヒートは必要ないことから、上記電着塗料〔1〕の塗装後直ちに被塗物を上記電着塗料〔2〕に浸漬して塗装することができ、加熱硬化又はプレヒートに伴う上記問題点が解決され、時間や労力の省略化、コストの低減を図ることができる。

【0144】本発明の塗膜形成方法は、しかし、上記電着塗料〔1〕の塗装後、上記電着塗料〔2〕の塗装前の加熱硬化又はプレヒートを全く排除するものではなく、上記加熱硬化又はプレヒートを行ってもよく、また、乾燥等の工程を行ってもよい。上記電着塗料〔1〕を塗装した後に加熱硬化又はプレヒートを行う場合には、上記電着塗料〔1〕の塗膜の絶縁性が高まるので、上記電着塗料〔2〕の塗装において、つきまわり性が更に良好となる。上記電着塗料〔1〕の塗装後に乾燥を行う場合には、室温～120℃程度で、5～60分間乾燥すること

ができる。

【0145】上記電着塗料〔2〕を塗装した後の電着皮膜は、電着過程の終了後、そのまま又は水洗した後、120～260℃、好ましくは160～220℃で、10～30分間焼き付けることにより硬化させて、塗装を完了する。上記電着塗料〔1〕の塗装後に加熱硬化又はプレヒートを行う場合にも、上記焼き付け方法をとることができる。

【0146】本発明の塗膜形成方法における電着塗料〔1〕及び電着塗料〔2〕を使用した場合、硬化後の電着塗膜の膜厚は、例えば自動車車体等の被塗物の外板部位においては20～50μmが好ましく、内板部位においては5～25μmが好ましい。外板部位において20μm未満であると、防錆性、耐光劣化性、耐候性、耐チップ性等に劣る。内板部位において5μm未満であると、防錆性が不充分である。外板部位において50μm、内板部位において25μmを超えると、塗料の浪費につながる。特に、上記電着塗料〔2〕においては、上述の電解還元反応により、電着によって被塗物表面に析出した皮膜が不導体化し、結果として、つきまわり性が飛躍的に向上することになる。従って、塗膜の膜厚が上述の範囲であっても、被塗物全体に均一な塗膜を形成することができ、十分な防錆性を発揮することができる。

【0147】本発明の塗膜形成方法は、上記電着塗料〔1〕及び上記電着塗料〔2〕とを組み合わせ使用し、上記方法により行うことにより、下記のように、優れた特徴を有する。

（1）本発明の塗膜形成方法に用いる上記電着塗料〔1〕は、デジタル電着性を有するので、自動車車体等の被塗物の外板部位に選択的に塗装することができる。その結果、被塗物の外板部位と内板部位との境界付近において、上記電着塗料〔1〕の塗膜の膜厚はほぼゼロとなり、上記電着塗料〔2〕の塗膜と不連続層を広く形成することがないので、かかる不連続層から錆や劣化が進行する等の不都合がなく、防錆性に優れるのみならず、内板部位において上記境界付近から直ちに上記電着塗料〔2〕の塗膜が形成されるので、平滑で優れた仕上がり外観を呈する。

【0148】（2）上記電着塗料〔1〕は、外板部位に選択的に塗装することができるが、得られる塗膜は、相対的に低いガラス転移温度を有し、抗張力、伸び、柔軟性が高く、耐チップ性、密着性に優れている。

【0149】（3）上記電着塗料〔1〕は、耐候性、耐光劣化性、平滑性、白色（隠蔽）性に優れる等の、中塗り塗料に必要とされる特性を有する塗膜が得られる。これにより、中塗り塗装が不要となることから、中塗り塗料の調製、塗装、乾燥の各工程が不要となり、管理に多大な費用と労力を要する中塗り塗装ブースも不要となる。本発明の塗膜形成方法は、しかし、中塗り塗料を全く排除するものではなく、中塗り塗料を施してもよい。

中塗り塗料を施した場合には、更に耐チップ性、平滑性等を優れたものにすることができるが、これらの特性は中塗り塗料を施さない場合においても十分に優れているので、塗装費用、時間、労力等を勘案すると、中塗り塗料を施す利点は少ないものと思われる。

【0150】（4）上記電着塗料〔2〕は、つきまわり性が高く、被塗物の内板部位の、袋状構造等の複雑で塗装しにくい構造部分にまで、充分かつ均一な膜厚で塗膜を形成することができる。かかるつきまわり性は、上記電着塗料〔1〕による外板部位の塗膜の絶縁化により、更に強化される。これにより、内板部位に、遮断性が高く、防錆性、防食性、密着性に優れた塗膜を得ることができる。また、外板部位には上記電着塗料〔2〕が塗着されることがないので、袋状構造に効率よく塗装でき、外板部位の不必要な厚膜化を防止でき、全体として塗料使用量を低減することができる。

【0151】（5）本発明の塗膜形成方法によれば、上述のように、加熱硬化又はプレヒートや中塗り塗料の塗装という工程を省略すること、及び、下塗り塗装としての特性に優れた塗膜を得ること、の両方を同時に実現することができる。

【0152】このようにして得られる塗膜が形成された被塗物は、通常、目的に応じて必要な上塗り塗装が更に施される。上記上塗り塗装は、例えば、自動車用外板の場合には、一般に、ベース塗料を塗布し、これを硬化させずにクリア塗料を塗布する、いわゆるウェットオンウェット方法で塗装され、その後これらの塗膜を同時に焼き付ける2コート1ベーク塗装方法が適用される。その際、上記ベース塗料としては水性塗料を使用し、上記クリア塗料としては、粉体塗料を使用することが、環境問題に対する配慮として好ましい。その他に、1コート塗装方法が適用されるソリッド系塗料にも使用可能であることは当然である。

【0153】本発明の塗膜形成方法によって形成される塗膜を有する被塗物は、被塗物の外板部位は乾湿試験等における防錆性、耐候性、平滑性、耐チップ性等に優れており、内板部位は湿潤防錆性等の防食性に優れており、しかも、境界面においても防錆性及び仕上がり性が良好である。

【0154】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

製造例1 ポリエステルポリオール樹脂（C1-1a）の製造

ポリブタジエンジカルボン酸（NISSO PB-C1000、日本曹達社製）660gと2-ブチン-1,4-ジオール（BASF社製）60gをキシレン145gに溶解させ、p-トルエンスルホン酸0.7gを加えた。150℃で脱水しながら縮合させた。理論量の水が

生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量6070、ガラス転移温度-21.1℃、水酸基価18.5のポリエステルポリオール樹脂を得た。

【0155】製造例2 ポリエステルポリオール樹脂(C1-1b)の製造

ポリブタジエンジカルボン酸(商品名:NISSO PB-C1000、日本曹達社製)580gと水添ビスフェノールA(商品名:リカビノールHB、新日本理化社製)75.6g、2-ブチン-1,4-ジオール(BASF社製)26gをメチルイソブチルケトン116gに溶解させ、ここにp-トルエンスルホン酸0.58g、メトキシノン0.34gを加え、100~160℃で脱水しながら8時間還流して縮合させた。理論量の水が生成した時点で減圧下脱溶剤を行い、数平均分子量4900、ガラス転移温度-14.0℃、水酸基価22.0のポリエステルポリオール樹脂を得た。

【0156】製造例3 ポリウレタンポリオール樹脂(C1-1c)の製造

ポリブタジエンジオール(商品名:NISSO PB-G2000、日本曹達社製)200gとジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)11.6gを脱水処理したメチルイソブチルケトン24gに溶解させて、60~70℃で4.5時間加熱撹拌を行った。これにより、数平均分子量7000、ガラス転移温度10.0℃、水酸基価16.0のポリウレタンポリオール樹脂を得た。

【0157】製造例4 ポリオレフィンポリオール樹脂(C1-1d)の製造

ポリブタジエンジオール(商品名:NISSO PB-G2000、日本曹達社製、数平均分子量1930)を用意した。

【0158】製造例5 ノボラックエポキシ-プロパルギルアルコール-アミノ油-スルホニウムを構成成分とする樹脂(A-1)の製造

エポキシ当量201.8のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:エポトートYDCM-703、東都化成社製)3082.5gにプロパルギルアルコール621.3gとアミノ油脂肪酸535.4g、触媒としてジメチルベンジルアミン9.2gを、撹拌機、温度計、窒素導入管及び冷却装置を備えたセパラブルフラスコに加え、110℃にまで昇温し、2時間反応させてエポキシ当量が1850になったところで、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール311.6g、氷酢酸110g、脱イオン水329.9gを加え、75℃で6時間反応させて残存酸価が5以下であることを確認して、脱イオン水1501.2gを加え、目的の樹脂組成物溶液を得た。

【0159】製造例6 エポキシ化ポリブタジエン-プロパルギルアルコール-スルホニウムを構成成分とする樹脂(A-2)の製造

エポキシ化ポリブタジエン樹脂(商品名:E-1000

-6.5、エポキシ当量250、日石三菱社製)4500gにプロパルギルアルコール729.3g、反応触媒としてジメチルベンジルアミン9.2gを、撹拌機、温度計、窒素導入管及び冷却装置を備えたセパラブルフラスコに加え、110℃にまで昇温し、4時間反応させてエポキシ当量が1850になったところで1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール311.6g、氷酢酸110g、脱イオン水329.9gを加え、75℃で8時間反応させて残存酸価が5以下であることを確認して、脱イオン水2688gを加えて目的の樹脂組成物を得た。

【0160】調製例1 電着塗料[1-1]の調製

製造例1により得られた樹脂(C1-1a)を110g、製造例5により得られた樹脂(A-1)を720g混合し、添加剤として、アルミニウム-アセトナート錯体(Al(acac)₃)を1.8g、酸化防止剤としてメトキシキノンを0.66gを加え、脱イオン水(DIW)を1700g加えて、乳化した。得られたエマルジョンに酢酸セリウム(Ce(OAc)₃)を1.8g、酢酸銅(Cu(OAc)₂)を1.2g加えて、55℃で3時間撹拌することにより、電着塗料[1-1]を得た。

【0161】調製例2 電着塗料[1-2]の調製

樹脂(C1-1a)の代わりに製造例2により得られた樹脂(C1-1b)を使用することのほかは、調製例1と同様にして、電着塗料[1-2]を得た。

調製例3 電着塗料[1-3]の調製

樹脂(C1-1a)の代わりに製造例3により得られた樹脂(C1-1c)を使用することのほかは、調製例1と同様にして、電着塗料[1-3]を得た。

【0162】調製例4 電着塗料[1-4]の調製

樹脂(C1-1a)の代わりに製造例4により得られた樹脂(C1-1d)を使用することのほかは、調製例1と同様にして、電着塗料[1-4]を得た。

調製例5 電着塗料[1-5]の調製

樹脂(A-1)の代わりに製造例6により得られた樹脂(A-2)を使用することのほかは、調製例1と同様にして、電着塗料[1-5]を得た。

【0163】調製例6 電着塗料[1-6]の調製

樹脂(C1-1a)を使用しないことのほかは、調製例1と同様にして、電着塗料[1-6]を得た。

調製例7 電着塗料[1-7]の調製

樹脂(C1-1a)を使用しないことのほかは、調製例5と同様にして、電着塗料[1-7]を得た。

【0164】調製例8 電着塗料[2]の調製

製造例5により得られた樹脂(A-1)を789g、添加剤としてアルミニウム-アセトナート錯体(Al(acac)₃)を1.8g、酸化防止剤としてメトキシキノンを0.66g加え、DIWを1700g加えて、乳化した。得られたエマルジョンに酢酸セリウム(Ce

10

20

30

40

50

(OAc),) を 1.8 g、酢酸銅 (Cu (OAc)₂) を 1.2 g 加えて、55℃で3時間攪拌することにより塗料を得た。この塗料に更に、N-メチルエタノールアミンを0.2 g 加え、電着塗料〔2〕を得た。

【0165】参考例1 つきまわり挙動の調査

調製例1～8により得られた電着塗料〔1-1〕～〔1-7〕及び〔2〕について、図1に示した4枚ボックスつきまわり性測定装置を用いて、下記のように、つきまわり挙動を測定した。結果を表1に示す。

【0166】参考例1-1 調製例1により得られた電着塗料〔1-1〕のつきまわり挙動の調査

図1に示すようなプラスチック製の電着塗装容器(100×250×200mm)に上記電着塗料〔1-1〕4Lを入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。4枚のりん酸亜鉛処理鋼板(JIS G 3141 SPCC-SDのサーフダインSD-5000処理)を用い、鋼板の間隔を各20mmとし、対極方向から3枚目までには8mmφの穴をあけ、上記穴からのみ塗料が浸入することができるようにした箱状構造の評価板を作成し、対極までの距離が150mmとなるように上記電着塗装容器中に設置した。上記箱状構造の評価板の側部は、電気絶縁処理を行い、該側部には被膜を形成させないようにした。上記評価板を陰極として対極との間に電圧を印加して塗装した。塗装は、樹脂固形分20重量%の塗料を用い、浴温を40℃に調節し、印加開始から5秒間で100Vまで昇圧し、その後120秒間100Vを維持することにより行った。塗装後の評価板は、水洗した後、180℃で20分間焼き付けし、空冷後、得られた塗膜について、対極に最も近い評価板のA面の膜厚から、対極に最も遠い評価板のG面までの各面の膜厚を測定することにより、つきまわり挙動を調べた。

【0167】参考例1-2～1-7 調製例2～7により得られた電着塗料〔1-2〕～〔1-7〕のつきまわり挙動の調査

電着塗料〔1-1〕の代わりに調製例2～7により得ら

＊れた電着塗料〔1-2〕～〔1-7〕をそれぞれ使用することのほかは、参考例1-1と同様にして、つきまわり挙動を調べた。

【0168】参考例1-8 調製例8により得られた電着塗料〔2〕のつきまわり挙動の調査

上記電着塗装容器に上記電着塗料〔2〕を入れ、塗装は、樹脂固形分20重量%の塗料を用い、浴温を30℃に調節し、印加開始から5秒間で240Vまで昇圧し、その後175秒間240Vを維持することにより行うことのほかは、参考例1-1と同様にして電着塗料〔2〕のつきまわり挙動を調査した。

【0169】参考例1の結果

表1の結果から、上記電着塗料〔1-1〕～〔1-7〕を使用した場合は、何れも、A面の膜厚は膜厚20～35μmの範囲内にあり、B面の膜厚はA面の膜厚の1/10以下であり、C～G面にはほとんど塗着しないことが判った。また、表1の結果から、上記電着塗料〔2〕を使用した場合は、A～G各面にわたってほぼ同じ膜厚が維持され、高いつきまわり性を有することが判った。

【0170】参考例2 塗膜の水接触角の測定

調製例1～8により得られた電着塗料〔1-1〕～〔1-7〕及び〔2〕を用いて参考例1により得られた評価板A面の塗膜の水接触角を自動水接触角測定装置(商品名: Face Contact-Angle Meter 形式CA-A、協和界面化学社製)を用いて以下の要領で測定した。まず、評価板A面が上になるようにサンプル台に載せた後、直径が20μmになるようにマイクロシリジ先端に水滴を作成し、サンプル台を垂直上方に作動させ、水滴をA面上に移した。水滴を移した瞬間より時間計測を行い、60秒が経過した時点での水滴表面と塗板との接点における接線とA面とのなす角度を読みとり、その値を水接触角とした。結果を表1に示す。

【0171】

【表1】

電着塗料	塗装電圧 (V)	塗装温度 (℃)	時間 ¹⁾	膜厚(μm)							水接触角 (度)
				A	B	C	D	E	F	G	
〔1-1〕	100	40	5/120	27	5*	3*	0	0	0	0	88.8
〔1-2〕				26	5*	4*	0	0	0	0	84.4
〔1-3〕				29	3*	2*	0	0	0	0	80.4
〔1-4〕				33	3*	3*	0	0	0	0	89.2
〔1-5〕				34	4*	4*	0	0	0	0	89.7
〔1-6〕				27	3*	2*	0	0	0	0	80.9
〔1-7〕				32	3*	2*	0	0	0	0	87.9
〔2〕	240	30	5/175	15	14	14	15	15	16	16	69.0

¹⁾ 時間は、立ち上げ(秒)/維持(秒)を表す。

* つきまわりの孔付近にのみ析出。全体を平均するとほぼ0μm。

【0172】参考例3 塗膜の電気抵抗値の測定

調製例8で得られた電着塗料〔2〕に、評価板として冷延圧延鋼板の表面未処理鋼板を浸漬させ、対極との間に5.0mA/cm²の定電流を流した。その結果、評価

板の膜電圧に急激な変化が生じた。この急激な変化が生じた直前(t₀)及び膜電圧が400Vに達した時点(t₁)の膜電圧、膜厚から、電気抵抗値(R₀及びR₁)を算出し、その増加割合を計測した。その結果、

この電着塗料〔2〕は、析出皮膜の単位体積あたりの電気抵抗値の増加割合が5.6倍であった。

【0173】実施例 1

参考例1で使用した4枚ボックスつきまわり性測定装置を使用して、下記の方法により、2段階電着塗装を行った。

(1) 第1段階目の電着

上記電着塗装容器に調製例1により得られた電着塗料〔1-1〕4Lを入れ、参考例1-1と同様にして、100V、40℃で2分間電着し、電着塗膜を析出させた。塗装後の評価板は、良く水洗し、更に純水で水洗し、室温で40分間風乾した。

(2) 第2段階目の電着

次いで、上記により得られた評価板を、調製例8により得られた電着塗料〔2〕4Lを入れた上記電着塗装容器に設置し、参考例1-8と同様にして、240V、30℃で3分間電着し、電着塗膜を析出させた。塗装後の評価板は、良く水洗し、更に純水で水洗し、室温で40分間風乾した。その後、180℃で25分焼き付け、硬化塗膜を得た。

【0174】実施例 2～7

電着塗料〔1-1〕の代わりに、調製例により得られた電着塗料を表2に示すように使用することのほかは、実施例1と同様にして硬化塗膜を得た。

【0175】比較例1 従来型カチオン電着塗料を使用し、プレヒートを行わない塗膜形成

(1) 従来型カチオン電着塗料(イ)の製造

特開平10-8291の作成例1によりカチオン電着塗料を得て、これを従来型カチオン電着塗料(イ)とする。

(2) 従来型カチオン電着塗料(ロ)の製造

特開平10-8291の作成例2によりカチオン電着塗料を得て、これを従来型カチオン電着塗料(ロ)とする。

(3) 従来型カチオン電着塗料(イ)及び(ロ)の塗装
上記により得られた従来型カチオン電着塗料(イ)及び(ロ)を、それぞれ電着塗料〔1-1〕及び電着塗料

〔2〕の代わりに使用することのほかは、上記実施例1と同様にして、電着塗装を行い、硬化塗膜を得た。

【0176】比較例2 従来型カチオン電着塗料を使用し、プレヒートを行う塗膜形成

第1段階目の電着と第2段階目の電着との間に、170℃で20分間加熱することによるプレヒートを行うことのほかは、比較例1と同様にして、電着塗装を行い、硬化塗膜を得た。

【0177】評価

10 実施例1～7及び比較例1～2により得られた各塗膜について、下記の評価を行った。結果は、評価1及び評価2については表2に示し、評価3～6については表3に示す。

評価1 つきまわり性

A～G各面の膜厚を測定した。表2の結果から、実施例は何れも、A面には特に厚く、C～G面にはほぼ均一に充分に厚く、それぞれ塗着するが、比較例1及び2は何れも、G面に近づくにつれて膜厚が薄くなり、つきまわり性に劣ることが判った。

20 【0178】評価2 水接触角

参考例2と同様の方法により、A、E及びG各面について、水接触角(°)を測定した。実施例1により得られた塗膜について、表2の結果を表1の水接触角と比較すると、A面の水接触角は、調製例1により得られた電着塗料〔1-1〕を使用して参考例2により得られた水接触角と近似しており、E及びG各面の水接触角の何れも、調製例8により得られた電着塗料〔2〕を使用して参考例2により得られた水接触角と近似していることから、A面に選択的に上記電着塗料〔1-1〕が塗着し、E及びG面には何れも上記電着塗料〔2〕が塗着したことが判った。実施例2～7により得られた塗膜についても、同様に表2の結果を表1の水接触角と比較すると、A面には選択的に、対応する電着塗料〔1〕が塗着し、E・G両面には、対応する電着塗料〔2〕が塗着したことが判った。

【0179】

【表2】

	電着塗料[1]	電着塗料[2]		A面	B面	C面	D面	E面	F面	G面
実施例1	[1-1]	[2]	塗膜(μm)	31.5	21.0	18.5	18.5	18.1	14.7	15.7
			水接触角(度)	88.1	—	—	—	70.0	—	72.0
実施例2	[1-2]		塗膜(μm)	30.8	20.8	19.8	18.4	18.3	15.0	15.5
			水接触角(度)	83.9	—	—	—	71.0	—	70.0
実施例3	[1-3]		塗膜(μm)	33.1	19.9	19.1	17.4	17.8	14.9	15.2
			水接触角(度)	80.2	—	—	—	73.0	—	71.0
実施例4	[1-4]		塗膜(μm)	35.0	24.0	23.3	16.9	17.4	15.4	15.6
			水接触角(度)	89.0	—	—	—	75.0	—	70.0
実施例5	[1-5]		塗膜(μm)	35.5	21.9	22.2	17.9	17.7	15.5	15.1
			水接触角(度)	89.2	—	—	—	75.0	—	73.0
実施例6	[1-6]		塗膜(μm)	31.5	20.9	19.8	17.8	17.1	15.0	15.4
			水接触角(度)	79.9	—	—	—	72.0	—	72.0
実施例7	[1-7]		塗膜(μm)	33.3	20.6	18.9	18.2	18.0	16.5	16.3
			水接触角(度)	85.6	—	—	—	72.0	—	73.0
比較例1	従来型(イ)	従来型(ロ)	塗膜(μm)	38.0	30.4	29.9	18.3	18.6	8.0	7.1
	(プレヒートなし)		水接触角(度)	69.0	—	—	—	68.0	—	69.0
比較例2	従来型(イ)	従来型(ロ)	塗膜(μm)	34.9	27.0	25.9	19.3	19.0	11.8	12.0
	(プレヒートあり)		水接触角(度)	67.0	—	—	—	67.0	—	69.0

【0180】評価3 耐チップング性試験

A面を試験片とし、碎石が上記試験片に対して45°の角度で当たるようにグラベロメーター試験機にセットし、以下の条件で耐チップング性試験を行った。

碎石： 7号

碎石量： 50g

突出圧力： 4kg/cm²

試験片温度： 25℃、-20℃

その後、試験片の塗膜状態を目視にて観察した。評価は以下の基準によった。

○：塗膜の剥離を全く認めない。

△：塗膜の剥離が僅かに認められる。

×：塗膜が大きく剥離している。

表3の結果から、実施例の塗膜形成方法を使用した場合の耐チップング性はどれも、比較例1の場合よりも優れ、比較例1及び2の何れの場合よりも優れていることが判った。

【0181】評価4 促進耐候性試験

A面を試験片とし、試験前の60度の光沢値を測定した。その後、サンシャインウエザオメーター（スガ試験機社製）を用いて500時間試験を行った後、再び60度の光沢値を測定した。試験前後での60度光沢保持率を次式により算出し、評価した。

$$(\text{60度光沢保持率}) = \left[(\text{試験後の60度光沢値}) / (\text{試験前の60度光沢値}) \right] \times 100$$

評価は以下の基準に従った。

○：90%を超える

△：50～90%

×：50%未満

表3の結果から、実施例の塗膜形成方法を使用した場合の促進耐候性は、比較例1及び2の何れの方法による場合よりも優れていることが判った。

【0182】評価5 防錆性

JIS Z 2371に準じ、5%食塩水を用いて35℃で960時間塩水噴霧した後、クロスカット部をテープ剥離し、カット部からの片側の剥離幅を測定し評価した。評価は、以下の基準に従った。

◎：1.5mm未満

○：1.5～2.0mm

×：2.0mmを超える

表3の結果から、実施例の塗膜形成方法を使用した場合の防錆性は、比較例1及び2の何れの方法による場合よりも優れていることが判った。

【0183】評価6 平滑性

得られた塗膜表面の平滑性を目視にて評価した。評価は、以下の基準に従った。

◎：非常によい

○：よい

×：悪い

表3の結果から、実施例の塗膜形成方法を使用した場合の平滑性は、比較例1及び2の何れの方法による場合よりも優れていることが判った。

【0184】

【表3】

	耐チップング性	促進耐候性	防錆性			平滑性
			A面	E面	G面	
実施例1	△	△	◎	○	○	◎
実施例2	○	△	◎	○	○	◎
実施例3	○	△	◎	○	○	○
実施例4	○	△	◎	◎	○	○
実施例5	△	○	○	○	○	◎
実施例6	○	△	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○	○	○
比較例1	×	×	○	×	×	×
比較例2	×	×	◎	○	○	○

【0185】以上の評価結果から、本発明の塗膜形成方法によれば、A面に選択的に電着塗料〔1〕を塗着させ且つ膜厚を厚くすることができ、B～G面は十分な膜厚をG面に至るまではほぼ均一に維持することができ、高いつきまわり性を有していたが、比較例1～2の方法によると、陽極からの距離の増加に伴って膜厚が減少し、つきまわり性に欠けることが判った。また、本発明の塗膜形成方法によれば、比較例1及び2の何れの方法による場合よりも、耐チップング性、促進耐候性、防錆性、平滑性ともに優れた塗膜が得られた。

【0186】

【発明の効果】本発明の塗膜形成方法は、上述の構成よりなるので、被塗物外板部には選択的に、耐チップング性の電着塗料〔1〕が厚い膜厚で塗膜を形成し、被塗物内板部には裏部に至るまで電着塗料〔2〕が十分な膜厚で塗膜を形成し、外板部と内板部との境界付近には電着塗料〔1〕が混在しないことから、耐チップング性、防錆性、外観等に優れた塗膜が得られる。また、本発明の塗膜形成方法は、上述の構成よりなるので、電着塗料〔1〕の塗装と電着塗料〔2〕の塗装との間に加熱硬化又はプレヒートを行わなくても、優れた塗膜が得られることから、加熱硬化又はプレヒートに伴う加熱、冷却等の工程や煩雑な温度管理が不要となる。更に、本発明の塗膜形成方法は、上述の構成よりなるので、耐チップング性、促進耐候性、耐光劣化性、防錆性、平滑性等の中*

*塗り塗料に要求される性質を備えた塗膜が得られることから、通常必要とされる中塗り塗料の塗装が不要となり、中塗り塗料の調製、塗装、乾燥の各工程や、管理に多大な費用と労力を要する中塗り塗装ブースも不要となる。このように、本発明の塗膜形成方法は、物性、外観ともに優れた塗膜を与えるとともに、省資源、省力化、コスト低減を実現し、特に自動車車体の塗装に適するものである。

20 【図面の簡単な説明】

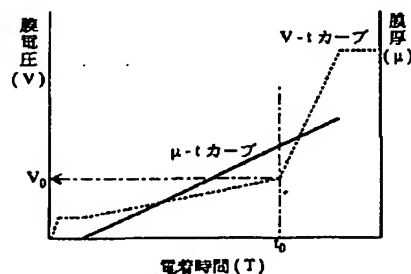
【図1】4枚ボックス法によるつきまわり性測定装置の概要を示す図である。

【図2】定電流条件下での電着時間と膜電圧との関係（V-tカーブ）及び電着時間と膜厚との関係（ μ -tカーブ）を表すグラフである。破線カーブは、V-tカーブであり、実線カーブは、 μ -tカーブである。

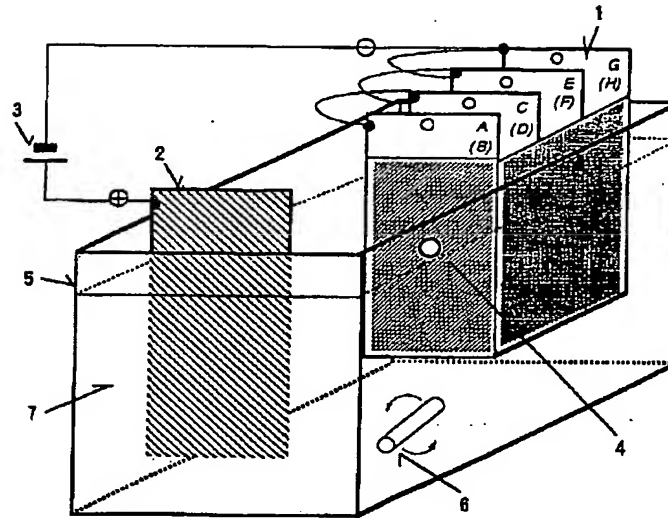
【符合の説明】

1. 評価板（英字は評価面を表し、カッコ内は、裏面を表す）
2. 対極
3. 直流電流
4. 貫通孔
5. 電着塗装槽
6. スターラー
7. 電着塗料

【図2】



【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成13年11月20日(2001. 11. 20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 被塗物に、電着塗料〔1〕を塗装し、次に電着塗料〔2〕を塗装した後、焼き付けを行うこととなる塗膜形成方法であって、前記電着塗料〔1〕は、スルホニウム基を含有する樹脂を含むものであり、4面ボックス法において、樹脂固形分20重量%の塗料中、100V、40℃にて、立ち上げ5秒/維持120秒間電着塗装し、A面に膜厚20～35μmを付与した場合、B面の膜厚は前記A面の膜厚の1/10以下であるものであって、前記電着塗料〔2〕は、定電流条件下での電着の過程において、析出皮膜の単位体積当たりの電気抵抗値が増加する時点を有するものであることを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項2】 電着塗料〔1〕中のスルホニウム基を含有する樹脂は、プロバルギル基、カルボキシル基、エポキシ基、ブロック化されたイソシアナート基及び水酸基からなる群から選択される少なくとも1つの官能基、並びに/又は、不飽和二重結合を有する樹脂(A)である請求項1記載の塗膜形成方法。

【請求項3】 樹脂(A)は、スルホニウム基、不飽和

二重結合を鎖中に含んでもよい炭素数8～24の脂肪族炭化水素基、及び、プロバルギル基を有する樹脂(A1)である請求項2記載の塗膜形成方法。

【請求項4】 樹脂(A1)は、エポキシ樹脂を骨格とするものである請求項3記載の塗膜形成方法。

【請求項5】 樹脂(A)は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂(A2)である請求項1又は2記載の塗膜形成方法。

【請求項6】 樹脂(A2)は、プロバルギル基を有さず、更に電着塗料〔1〕がメラミン又はブロックイソシアナートからなる硬化剤(B)を含有する請求項5の塗膜形成方法。

【請求項7】 電着塗料〔1〕は、更に、数平均分子量1000～30000の樹脂(C1)を含有するものであり、前記樹脂(C1)は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも1つである請求項2、3又は4記載の塗膜形成方法。

【請求項8】 電着塗料〔2〕は、スルホニウム基、不飽和二重結合を鎖中に含んでもよい炭素数8～24の脂肪族炭化水素基、及び、プロバルギル基を有する樹脂(A3)を含有するものである請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の塗膜形成方法。

【請求項9】 樹脂(A3)は、エポキシ樹脂を骨格と

するものである請求項 8 記載の塗膜形成方法。

【請求項 10】 電着塗料〔2〕は、更に、数平均分子量 1000～30000 の樹脂（C2）を含有するものであって、前記樹脂（C2）は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも 1 つである請求項 8 又は 9 記載の塗膜形成方法。

【請求項 11】 電着塗料〔1〕及び電着塗料〔2〕は、更に、触媒として、金属の酢酸塩及び／又はアセチルアセトナート錯体を含有するものであり、前記金属は、銅、セリウム、アルミニウム、スズ、マンガン、亜鉛、コバルト及びニッケルからなる群より選択される少なくとも 1 つである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の塗膜形成方法。

【請求項 12】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 11 記載の塗膜形成方法によって形成されてなる塗膜を有する被塗物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

*

*【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正内容】

【0099】上記硬化剤は、上記樹脂（A2）の水酸基価に対して、上記水酸基価の当量以上のイソシアナート基が含まれるように配合するのが好ましい。具体的に、上記メラミン系硬化剤の配合は、上記樹脂（A2）の合計と上記メラミン系硬化剤との重量比を 8/2～5/5、好ましくは 7/3～6/4 とするのが好ましい。ポリイソシアナート化合物の場合、上記水酸基価の当量の 0.8～1.5 倍の範囲の配合であれば差し支えない。上記水酸基価の当量の 0.8 倍未満であると、塗料の硬化性が充分でなく、軟弱な塗膜しか得られず、硬度のみならず塗膜の耐薬品性及び耐汚染性も低下し、上記水酸基価の当量の 1.5 倍を超えると、ポリイソシアナート化合物を配合しただけの効果が得られないばかりか、塗膜の強度、硬度、加工性、耐薬品性等が低下し、黄変性や耐候性も低下しやすい。好ましくは、上記水酸基価の当量の 1.0～1.2 倍である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 9 D 5/44 7/12 163/00 201/02 C 2 5 D 13/06		C 0 9 D 5/44 7/12 163/00 201/02 C 2 5 D 13/06	A C
(72)発明者 藤井 基樹 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ イント株式会社内 (72)発明者 森近 和生 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ イント株式会社内 (72)発明者 川上 一郎 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ イント株式会社内		F ターム (参考) 4D075 BB89Y CA32 CA33 CA48 DC12 EB20 EB31 EB33 EB38 4J038 CB001 CB002 CG001 CG002 DB011 DB012 DB021 DB022 DB071 DB072 DB091 DB092 DB201 DB202 DB221 DB222 DB301 DB302 DB401 DB402 DD001 DD002 DE001 DE002 DF001 DF002 DG001 DG002 GA01 GA03 GA06 GA07 GA11 GA13 JA47 JC38 KA04 MA12 MA14 NA01 NA03 NA17 NA27 PA04 PA19 PB07 PC02	